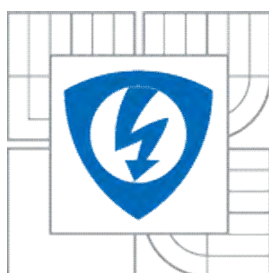




**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**  
**ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION**  
**DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY**

## **NOVÉ GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY** NEW POLYMER GEL ELECTROLYTES

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**  
BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

Ing. Martin Cafourek

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2010



**VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií**

**Ústav elektrotechnologie**

# Bakalářská práce

bakalářský studijní obor  
**Mikroelektronika a technologie**

**Student:** Ing. Martin Cafourek

**ID:** 106177

**Ročník:** 3

**Akademický rok:** 2009/2010

## NÁZEV TÉMATU:

**Nové gelové polymerní elektrolyty**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se přípravou polymerních elektrolytů s obsahem alkalických solí. Připravte gelové polymerní elektrolyty obsahující organokřemičité sloučeniny typu methakrylátů a proměřte jejich elektrické vlastnosti. Naměřené výsledky vyhodnoťte.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 8.2.2010

**Termín odevzdání:** 3.6.2010

**Vedoucí práce:** doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

**prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.**

*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

# **Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo**

uzavřená mezi smluvními stranami:

## **1. Pan/paní**

Jméno a příjmení: Martin Cafourek

Bytem:

Narozen/a (datum a místo):

(dále jen „autor“)

a

## **2. Vysoké učení technické v Brně**

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno

jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:

Prof. Ing. Radomír Vrba, CSc.

(dále jen „nabyvatel“)

## **Čl. 1**

### **Specifikace školního díla**

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
  - ☐ diplomová práce
  - ☒ bakalářská práce
  - ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako .....
- (dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Nové gelové polymerní elektrolyty

Vedoucí/ školitel VŠKP: Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

## **Článek 2**

### **Udělení licenčního oprávnění**

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
  - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
  - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
  - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
  - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
  - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

## **Článek 3**

### **Závěrečná ustanovení**

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 3.6. 2010

.....  
Nabyvatel

.....  
Autor

## Abstrakt:

Tato práce se zabývá přípravou gelových polymerních elektrolytů s obsahem alkalických solí a měřením jejich vodivosti. V práci jsou rozebrány materiály používané pro přípravu polymerních elektrolytů a metody jejich přípravy v souvislosti s využitelnými vlastnostmi. Praktická část je zaměřena na přípravu methakrylátových gelových elektrolytů, konkrétně na bázi methylmethakrylátu a 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu. Je zde vyhodnocena a porovnána elektrická vodivost těchto materiálů měřená pomocí impedanční spektroskopie a navrženy možnosti dalšího výzkumu.

## Abstract:

This work deals with preparation of gel polymer electrolytes with content of alkaline salts and with conductivity measurements. Materials used for polymer electrolyte preparation and methods of preparation are analysed with respect to usable properties. Experimental part is focused on preparation of methacrylate gel electrolytes, on basis of methacrylate and 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate. Electric conductivity measured by means of impedance spectroscopy is evaluated and compared and possibilities for further research are proposed.

## Klíčová slova:

Gelové polymerní elektrolyty, iontová vodivost, impedanční spektroskopie, alkalická sůl, methylmethakrylát, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát

## Keywords:

Gel polymer electrolyte, ion conductivity, impedance spectroscopy, alkaline salt, methylmethacrylate, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate

## Bibliografická citace díla:

CAFOUREK, M. *Nové gelové polymerní elektrolyty- bakalářská práce*. Brno, 2010. 46 s.  
Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc. FEKT VUT v Brně

## Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 3. 6. 2010

.....

## Poděkování:

Děkuji vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlářikové, CSc. a prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v průběhu zpracovávání bakalářské práce. Dále děkuji Bc. Vladimíru Bártovi a Ing. Miroslavu Zatloukalovi za jejich poskytnutnou pomoc a cenné odborné rady.

# OBSAH

<b>ÚVOD .....</b>	<b>8</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>9</b>
1.1 GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY.....	9
1.1.1 <i>Polymerní materiály a způsoby polymerace</i> .....	9
1.1.2 <i>Polymerní gely</i> .....	10
1.1.3 <i>Elektrolyty</i> .....	11
1.1.4 <i>Historický vývoj polymerních elektrolytů</i> .....	11
1.2 SLOŽENÍ GELOVÝCH ELEKTROLYTŮ .....	12
1.3 METODY PŘÍPRAVY MMA GELU .....	12
1.4 VODIVOST ELEKTROLYTŮ .....	13
1.5 IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	13
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>16</b>
2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	16
2.1.1 <i>Methylmethakrylát</i> .....	16
2.1.2 <i>3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát</i> .....	17
2.1.3 <i>Propylenkarbonát</i> .....	17
2.1.4 <i>Chloristan lithný</i> .....	17
2.1.5 <i>Chloristan sodný</i> .....	18
2.1.6 <i>AIBN</i> .....	18
2.1.7 <i>EDMA</i> .....	18
2.1.8 <i>BEE</i> .....	19
2.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	19
2.3 METODY PŘÍPRAVY VZORKŮ .....	22
2.3.1 <i>Příprava roztoků o látkové koncentraci 1 mol/l</i> .....	24
2.3.2 <i>Tepelně iniciovaná polymerace</i> .....	25
2.3.3 <i>Polymerace iniciovaná UV zářením</i> .....	25
2.3.4 <i>Testování zářivek UV aparatury</i> .....	25
2.4 MĚŘENÍ VODIVOSTI.....	26
2.5 SLOŽENÍ PŘIPRAVOVANÝCH GELŮ A JEJICH VLASTNOSTI.....	28
2.6 NAMĚŘENÉ A VYPOČTENÉ HODNOTY .....	32
<b>3 DISKUZE VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>35</b>
3.1 MĚRNÁ VODIVOST GELŮ S LÁTKOVOU KONCENTRACÍ SOLI 0,5 MOL/L.....	35
3.2 KOMBINACE MMA S TMSPMA .....	37
3.3 MĚRNÁ VODIVOST GELŮ BEZ OBSAHU SOLI .....	38
3.4 GELY SE SNÍŽENÝM OBSAHEM AIBN A EDMA .....	39
3.5 MĚRNÁ VODIVOST GELŮ S LÁTKOVOU KONCENTRACÍ SOLI 1 MOL/L.....	41
3.6 VLIV LÁTKOVÉ KONCENTRACE SOLI NA VODIVOST .....	41
3.7 MOŽNOSTI DALŠÍHO VÝZKUMU .....	42
<b>4 ZÁVĚR .....</b>	<b>43</b>
<b>5 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>44</b>
<b>6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>46</b>

## Úvod

V současné době je zaměřena velká pozornost na vývoj nových materiálů a technologií použitelných pro moderní zdroje elektrické energie. Mezi perspektivní materiály v oblasti výroby baterií a akumulátorů se řadí gelové polymerní elektrolyty, které dnes nahrazují kapalné elektrolyty. Tyto elektrolyty, které se objevují v nových sekundárních zdrojích typu Li-Pol, nabízejí oproti předcházejícím kapalným elektrolytům řadu výhod. Patří mezi ně například odstranění rizika vylití elektrolytu, lepší odolnost vůči vibracím a mechanickému poškození, větší odolnost vůči objemovým změnám elektrod nebo dobrá přilnavost gelu k povrchu elektrody, která omezuje vytváření agregátů na povrchu elektrody a tím poskytuje ochranu proti vnitřnímu zkratování a snižování kapacity. Gelové polymerní elektrolyty přitom mají iontovou vodivost srovnatelnou s kapalnými elektrolyty a lze jich navíc použít i v jiných aplikacích, především v elektrochromních zobrazovačích a superkapacitorech.

Gelovými polymerními elektrolyty se zabývá tato práce. Je zaměřena především na metody přípravy a hodnocení gelových polymerních elektrolytů na bázi nového typu materiálu 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu. Vzhledem k příbuznosti tohoto materiálu s methylmethakrylátem, jsou zde pro přípravu nových elektrolytů použity stejné postupy jako pro přípravu gelových elektrolytů na bázi methylmethakrylátu. Aby bylo možné nový typ gelu zároveň objektivně posoudit, jsou za stejných podmínek připravovány a hodnoceny gelové polymerní elektrolyty na bázi 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu i methylmethakrylátu.

Hlavním způsobem vyhodnocování připravených gelových elektrolytů je v této práci posuzování jejich měrné elektrické vodivosti, která byla počítána na základě impedance určené metodou elektrochemické impedanční spektroskopie.

Práce je rozdělena na čtyři hlavní části. V první teoretické části jsou rozebrány základní pojmy a metody týkající se gelových polymerních elektrolytů. V druhé, experimentální části, jsou definovány použité chemikálie, přístroje a zařízení, popsány metody měření a uvedeny naměřené výsledky. Třetí část je věnována diskuzi naměřených výsledků a srovnání hodnot měrné elektrické vodivosti. V poslední závěrečné části jsou pak shrnuty nejdůležitější výsledky práce.



# 1 Teoretická část

V této části je vysvětleno, co jsou gelové polymerní elektrolyty, z čeho skládají a jaké mohou být metody jejich přípravy. Dále je zde probrána vodivost elektrolytů a metoda impedanční spektroskopie, která byla použita pro vlastní měření.

## 1.1 Gelové polymerní elektrolyty

Jak již bylo zmíněno v úvodu, gelové polymerní elektrolyty mají svůj význam, protože odstraňují některé důležité nevýhody kapalných elektrolytů. První zmínky o polymerních elektrolytech pocházejí už z dob před více než třiceti lety a jejich vývoj zaměřený na zlepšování parametrů, především iontové vodivosti a rozšíření dostupného potenciálového okna, stále pokračuje. Je to způsobeno také tím, že tyto materiály nacházejí svoje použití také v elektrochromních zařízeních, elektrochemických senzorech a superkapacitorech.

### 1.1.1 Polymerní materiály a způsoby polymerace

Makromolekulární látky se obvykle nazývají polymery (poly = mnoho, meros = část), protože vznikají z mnoha dílů jednodušší sloučeniny monomeru (monos = jediný). Rozlišují se na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty představují lineární a větvené polymery, které je možno opakovaně tavit, tvářet a rozpouštět. Termosety nebo reaktoplasty jsou polymery, které při vyšší teplotě zesílují a vytvářejí síťové struktury, které jsou nerozpustné a nedají se nově formovat za vyšší teploty.

Chemický proces, při němž z jednoduchých molekul monomeru vzniká polymer, se nazývá polymerace. Rozeznáváme několik základních typů polymerace: polykondenzace, řetězové polymerace (radikálové a iontové), polyadici a koordinační polymerace. Mezi běžné způsoby provádění polymerace patří [11]:

- polymerace v bloku
- polymerace v roztoku
- polymerace v suspenzi
- polymerace v emulzi
- polymerace iontové a koordinační.

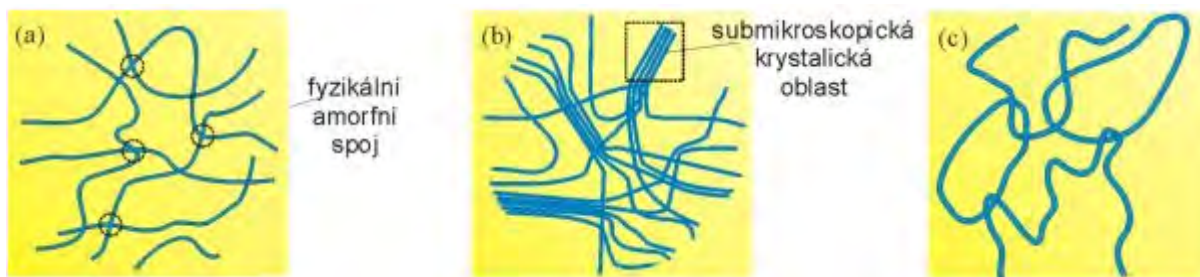
### 1.1.2 Polymerní gely

Termín „gel“ se používá v různých významech. Polymerním gelem je chápána trojrozměrná makromolekulární síť makroskopických velikostí a elastických vlastností. Síť může vzniknout z lineárního polymeru nebo jeho roztoku, vytvoří-li se mezi makromolekulami dostatečný počet spojů. Tyto spoje (uzly sítě) mohou vzniknout chemickou reakcí a pak se jedná o **kovalentně síťované gely**, viz obr. 1.



Obr. 1: Kovalentně síťované gely [7].

V případě, že spoje vznikají působením mezimolekulárních sil, vznikají **fyzikálně síťované gely**, viz obr. 2. Ty mohou být amorfní (obr. 2 a) nebo se může jednat o amorfní část, ve které se objevují krystalické struktury, tzv. krystality (obr. 2 b). Ke tvorbě gelu může dojít také tzv. geometrickým síťováním – mechanickým propletením řetězců v důsledku tepelného pohybu (obr. 1c). Proces vzniku gelu se nazývá gelace.



Obr. 2: Fyzikálně síťované gely: a) amorfní, b) amorfní část s krystalitami, c) mechanické propletení řetězců [7].

Podle toho, zda gely obsahují nebo neobsahují disperzní prostředí (rozpouštědlo), se dělí na lyogely a xerogely. Lyogely se dále dělí podle typu rozpouštědla na hydrogely a organogely. Vysušením lyogelů vznikne kompaktní xerogel, jehož objem je menší o objem odstraněného rozpouštědla. Xerogel lze uvést do původního stavu lyogelu nabotnáním.

V důsledku zesíťování mají gely mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav, i když obsahují rozpouštědlo. Při menších napětích se nedeformují trvale, ale vratně elasticky. Hodnota kritického napětí závisí na koncentraci vazeb a na jejich pevnosti. Čím více je vazeb

mezi řetězci polymeru, tím menší je možnost změny tvaru makromolekuly a tím rigidnější je prostorová síť. I když se gely jeví navenek jako tuhé látky, v mikroskopickém měřítku zůstává rozpouštědlo stále kapalné. Malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se pohybují v prostorech mezi sítí téměř stejně rychle jako v kapalném elektrolytu. Elektrická vodivost gelů, jejichž disperzní prostředí obsahuje disociované nízkomolekulární elektrolyty, zůstává tedy téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím kapalném elektrolytu. I difuzivita nízkomolekulárních látek v gelu je jen o něco menší než v původním elektrolytu, z něhož gel vznikl, ačkoliv při gelaci prudce vzrůstá viskozita soustavy. Díky síťovité struktuře není difuzivita nízkomolekulárních látek v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi [7], [12].

U čerstvých gelů, reverzibilních i ireverzibilních, které nejsou v termodynamické rovnováze, roste s časem počet spojů, síťovitá struktura se poněkud smršťuje, část původně přítomné kapaliny z gelu vytéká – nastává synereze [7].

### **1.1.3 Elektrolyty**

Mezi elektrolyty se řadí roztoky nebo taveniny, které obsahují nabitě částice a mohou tak vést elektrický proud. Vznikají disociací pevných iontových sloučenin nebo ionizací látek s polární kovalentní vazbou. Rozdělují se na silné a slabé podle toho, zda disociace probíhá zcela (silné elektrolyty) nebo částečně (slabé elektrolyty).

### **1.1.4 Historický vývoj polymerních elektrolytů**

V literatuře [3], [8], [10], je možné nalézt zmínky o historickém vývoji polymerních elektrolytů. Uvádějí se tři vývojové generace:

**První generace** byla založena na bázi polyethylenoxidu (PEO) obsahujícího chloristan lithný  $\text{LiClO}_4$ . Příprava tenkých filmů elektrolytu spočívala v rozpuštění  $\text{LiClO}_4$  a PEO v acetonitrilu a následném odpaření rozpouštědla. Nevýhodou byla nízká vodivost  $\gamma$  ( $20^\circ\text{C}$ )  $\approx 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  a nutnost rozpouštění polymeru.

Ve **druhé generaci** se zvýšila vodivost asi o dva řády za nízkých teplot (pod  $0^\circ\text{C}$ ) přidáním plastifikátorů (změkčovadel).

Polymerní elektrolyty **třetí generace** představují systém složený z aprotického (bezvodého) rozpouštědla obsahujícího rozpuštěnou sůl a monomer. Po zpolymerování zůstává sůl ukotvena ve struktuře polymeru, který má formu gelu. Výhodou je vyšší vodivost a odpadá nutnost dlouhého rozpouštění polymeru. Tato práce je zaměřena právě na tuto třetí

generaci elektrolytů, které jsou někdy nazývány „gelové elektrolyty“ nebo „polymerní gelové elektrolyty“.

## **1.2 Složení gelových elektrolytů**

Gelové elektrolyty třetí generace se skládají většinou:

- z polymerní sítě vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování (sít' může být vytvořena různými metodami polymerace, a proto podle způsobu přípravy může elektrolyt obsahovat před polymerací kromě monomeru ještě další látky, např. různé aktivátory nebo síťovadla. Výsledný polymer může být např. polyethylenoxide (PEO), polyacrylonitril (PAN), polyvinylchlorid (PVC), polymethylmethakrylát (PMMA) nebo polyvinylidenfluorid (PVdF).
- z aprotického rozpouštědla (např. deriváty tetrahydrofuranu, karbonáty,  $\gamma$ -butyrolakton, 2-methoxyethylether)
- ze soli s objemným aniontem, většinou lithné (např. chloristany, tetrafluoroboritan, hexafluorofosforečnan, trifluormethansulfonát) [3], [10].

## **1.3 Metody přípravy MMA gelu**

Podle [3] jsou v praxi používány dva postupy pro přípravu gelových elektrolytů:

- U tzv. casting metody je polymer o vhodné molekulové hmotnosti rozpuštěn v roztoku anorganické soli ve směsi nízko a vysokovroucího aprotického rozpouštědla. Vzniklý roztok je odlit a těkavé rozpouštědlo je odpařeno ve vakuu. Tím vznikne ternární gelový elektrolyt polymer-rozpouštědlo-lithná sůl. U této metody odpadá polymerizace výchozí směsi, není však zcela zaručena dokonalá homogenita vzorků.
- Druhá metoda vychází z monomeru, který je míchán s roztokem lithné soli, iniciátoru polymerizace a síťovadla v aprotickém rozpouštědle. Po homogenizaci a odstranění kyslíku proudem dusíku je tepelně nebo ultrafialovým zářením iniciována polymerizace a výsledkem je opět ternární gelový elektrolyt. Výhodou této metody je lépe definovaná směs výchozích látek a odpadá mnohahodinové rozpouštění polymeru.

Kromě roztoků lithných, popřípadě jiných anorganických solí, lze do struktury gelového elektrolytu zabudovat jako tzv. volitelnou složku různé organické či anorganické látky. Chemické a elektrochemické vlastnosti připravených gelů jsou dány složením volitelné složky

a poměr polymer/rozpouštědlo určuje mechanické vlastnosti. S rostoucím obsahem polymeru klesá elasticita gelu.

V této práci byla pro přípravu gelových elektrolytů použita druhá metoda vycházející z přímé polymerace monomeru.

#### **1.4 Vodivost elektrolytů**

Elektrický proud vzniká v elektrolytech pohybem iontů nebo velkých nabitých koloidních částic. Jedná se pak o iontovou nebo elektroforetickou vodivost. Protože elektrický proud nevzniká pohybem elektronů jako u kovů (vodiče 1. řádu), ale pohybem iontů, které jsou větší, a jejich pohyblivost je menší, je vodivost elektrolytů menší než u kovů. Elektrolyty se proto označují se jako vodiče 2. řádu.

Podobně jako u tuhých vodičů platí i u kapalných elektrolytů Ohmův zákon, protože jsou splněny podmínky pro jeho platnost, především úměrnost mezi střední rychlostí pohybu iontů a intenzitou elektrického pole [1]. V elektrochemii je výhodné počítat s konduktancí  $G$  a měrnou konduktancí (měrnou vodivostí) či konduktivitou  $\gamma$ :

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}, \quad (1)$$

kde  $R$  je odpor ( $\Omega$ ),  $l$  je délka cesty (m) a  $S$  je průřez ( $m^2$ ), kterým proud protéká. Poměr  $l/S$  se nazývá konstanta článku a značí se  $K_c$  [8].

Vzhledem k tomu, že měrná vodivost není u elektrolytů konstantní jako u kovů, ale je závislá na koncentraci, zavádí se molární měrná vodivost  $\Lambda$  ( $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ):

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}, \quad (2)$$

kde  $c$  je koncentrace látkového množství ( $mol/m^3$ , případně  $mol/l$ ).

#### **1.5 Impedanční spektroskopie**

Impedanční spektroskopie je testovací metoda, která využívá frekvenční závislost impedančních charakteristik k analýze zkoumaného materiálu. Podle [28] se rozlišují dvě základní oblasti impedanční spektroskopie:

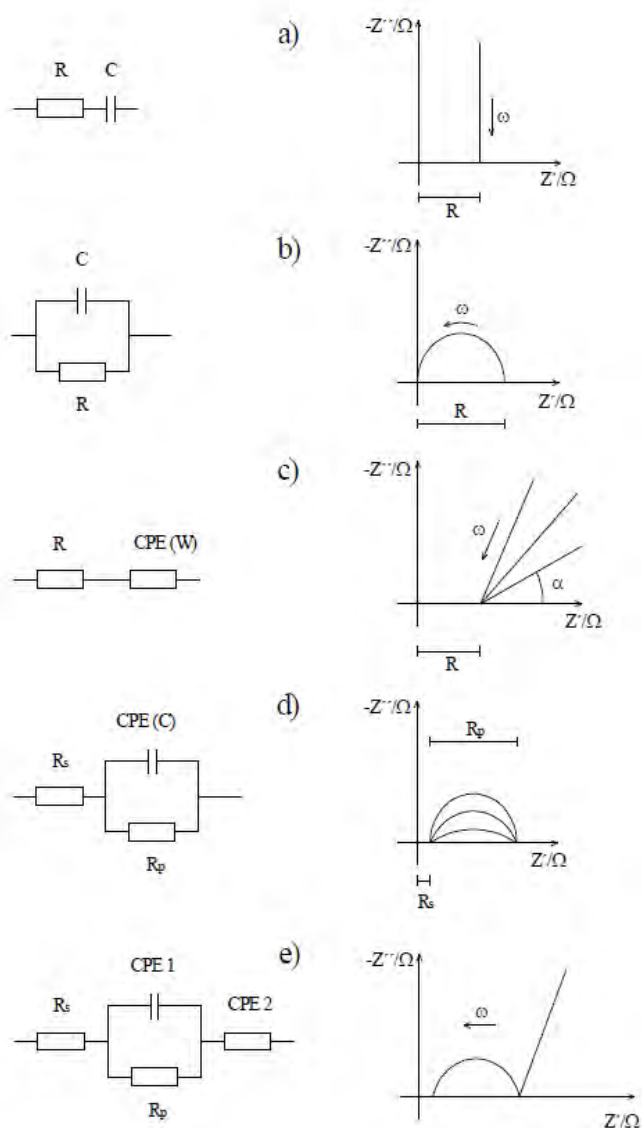
- Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) zahrnující měření a analýzy materiálů, ve kterých převládá iontová vodivost. Příkladem takových materiálů jsou tuhé a kapalně elektrolyty, taveniny solí nebo některé druhy vodivých skel a

polymerů. EIS se používá např. při studiu palivových článků, akumulátorů nebo korozních dějů.

- Všechny ostatní metody impedanční spektroskopie používané většinou pro studium dielektrických materiálů.

Pro testování gelových polymerních elektrolytů je tedy používána elektrochemická impedanční spektroskopie.

Studium závislosti imaginární a reálné složky impedance při různých frekvencích střídavého napěťového nebo proudového signálu o malé amplitudě používané v EIS umožňuje odhalit a charakterizovat jednotlivé komponenty náhradního obvodu elektrochemické cely. Typická impedanční spektra a jejich náhradní obvody jsou uvedena na obr. 3.



**Obr. 3:** Vybraná impedanční spektra a jejich náhradní obvody [8]

Za náhradní obvod gelového polymerního obvodu při kladných teplotách se považuje obvod (viz obr. 3c) [8] představující paralelní kombinaci rezistoru  $R$  a prvku  $CPE$ , který se nazývá konstantní fázový element a lze ho vyjádřit rovnicí:

$$CPE = Q(j\omega)^n, \quad (3)$$

kde  $Q$  je absolutní hodnota a  $n$  vyjadřuje sklon přímky.

Pro  $n = 1$  se prvek chová jako kapacitor a pro  $n = 0$  jako rezistor. Pokud je úhel  $\alpha$  (z obr. 3) roven  $45^\circ$ , jedná se o tzv. Warburgovu impedanci. Odpor  $R$  vyjadřuje vlastnosti elektrolytu a  $CPE$  jevy na rozhraní elektroda-elektrolyt, které mohou být různé.

## 2 Experimentální část

Hlavním úkolem práce byla příprava a měření vodivosti gelových polymerních elektrolytů (dále pouze gely) s obsahem organokřemičitých sloučenin typu methakrylátů. Pro tyto účely byl zvolen 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (dále TMSPMA), který sloužil jako monomer radikálové polymerační reakce iniciované tepelně nebo pomocí UV. Aby bylo možné nové gely na bázi TMSPMA nějakým způsobem hodnotit, byly zároveň za stejných podmínek připravovány gely na bázi methylmethakrylátu, které jsou dobře známy a byly v minulosti již podrobně studovány. Na základě již použitého složení gelů s MMA byly připraveny zároveň gely s MMA i s TMSPMA a následně bylo možné posoudit jejich mechanické vlastnosti a srovnat měrnou elektrickou vodivost.

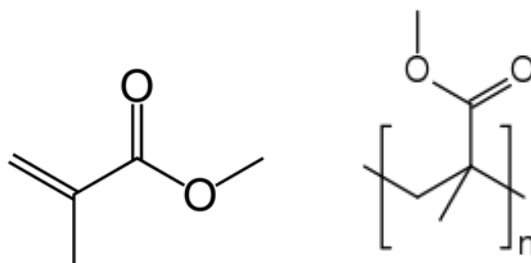
V této části práce jsou definovány všechny použité chemické látky, přístroje a zařízení, metody přípravy vzorků a postup testování. Dále jsou zde uvedeny všechny naměřené a vypočítané hodnoty.

### 2.1 Použité chemikálie

Pro přípravu gelů byly použity následující uvedené chemikálie.

#### 2.1.1 Methylmethakrylát

Methylmethakrylát, známý pod zkratkou MMA, angl. Methyl methacrylate, je organická sloučenina s chemickým vzorcem  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ . Jedná se o bezbarvou kapalinu, methylester kyseliny methakrylové, jejíž polymerací vznikne polymethylmethakrylát (dále PMMA). Chemická struktura molekuly MMA a PMMA je zobrazena na obr. 4. V průmyslové praxi se používá několik technologií blokové polymerace MMA, lišících se hlavně tvarem polymerační formy (pro výrobu desek, trubek a tyčí). Výrobek se často označuje jako organické sklo [6],[22].



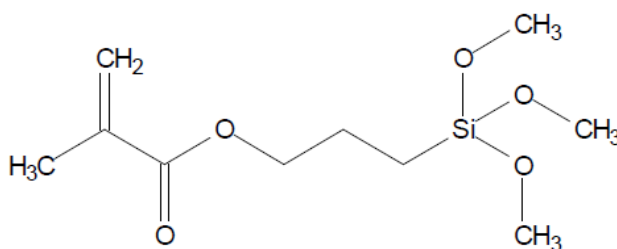
**Obr. 4:** Vlevo: Methylmethakrylát (MMA) [22], Vpravo: Polymethylmethakrylát (PMMA) [23]



Nejcharakterističtější vlastností PMMA je jeho čírost a naprostá bezbarvost i v tlustých vrstvách. Propustnost světla je asi 92% v celém rozsahu spektra (zasahuje až do UV oblasti). Odolností proti povětrnostním vlivům předčí PMMA všechny běžné termoplasty, má dobré mechanické a elektroizolační vlastnosti, odolává vodě, zředěným alkáliím a kyselinám [6].

### 2.1.2 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát

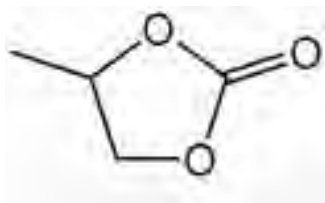
3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (dále TMSPMA), angl. 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate, je organická sloučenina patřící do skupiny akrylátů stejně jako MMA. Je to bezbarvá až lehce nažloutlá kapalina. Podle [21] se vyznačuje dobrou adhezí ke sklu. Struktura molekuly TMSPMA je zobrazena na obr. 5.



Obr. 5: 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát (TMSPMA) [21]

### 2.1.3 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát, známý pod zkratkou PC, angl. Polypropylene carbonate, je často používán jako rozpouštědlo solí při přípravě polymerních elektrolytů a velmi často je používán také na UETE FEKT VUT. Jeho použití lze nalézt např. v pracích [1], [2], [3], [8]. Důvodem je jeho vysoká teplotní stálost (teplota rozkladu je 241 °C), poměrně vysoká permitivita (relativní permitivita je 64,4), nízký bod tuhnutí (-50°C) a chemická odolnost v porovnání s ostatními rozpouštědly. Je přiměřeně chemicky stálý, nejedovatý a téměř bez zápachu [1],[8]. Struktura molekuly PC je zobrazena na obr. 6.

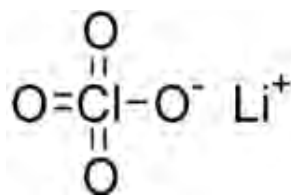


Obr. 6: Propylenkarbonát (PC) [20]

### 2.1.4 Chloristan lithný

Chloristan lithný  $\text{LiClO}_4$ , angl. Lithium perchlorate, je anorganická sloučenina, bílá krystalická sůl vysoce rozpustná v organických rozpouštědlech. Existuje ve formě anhydridu

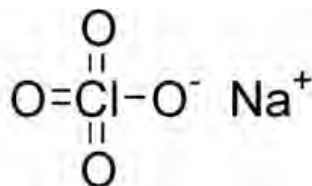
nebo trihydrátu. Pro potřeby výroby lithiových baterií se používá anhydrid s minimálním obsahem vlhkosti [13], [14]. Struktura molekuly chloristanu lithného je zobrazena na obr. 7.



**Obr. 7:** Chloristan lithný ( $\text{LiClO}_4$ ) [13]

### 2.1.5 Chloristan sodný

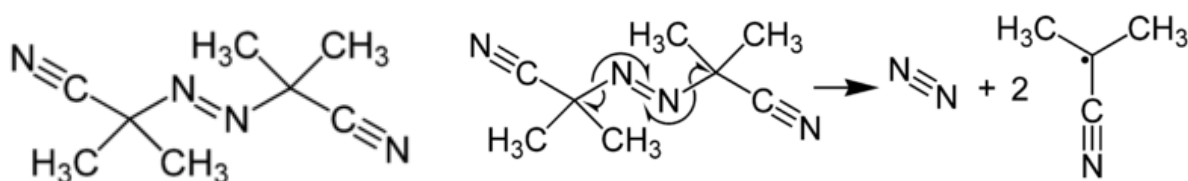
Chloristan sodný  $\text{NaClO}_4$  je anorganická sloučenina, angl. Sodium perchlorate. Je to bílá krystalická sůl, která je hygroskopická a velmi dobře rozpustná ve vodě a v alkoholu [19]. Struktura molekuly chloristanu sodného je zobrazena na obr. 8.



**Obr. 8:** Chloristan sodný ( $\text{NaClO}_4$ ) [19]

### 2.1.6 AIBN

Azobisisobutyronitril, známý pod zkratkou AIBN, angl. Azobisisobutyronitrile, je bílá krystalická látka, která se používá jako iniciátor radikálové polymerace. Struktura molekuly a způsob vytvoření radikálů rozkladem je zobrazena na obr. 9.

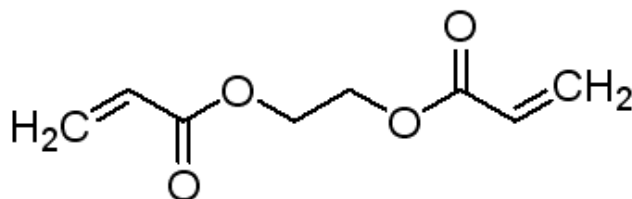


**Obr. 9:** Vlevo: Molekula Azobisisobutyronitrilu; Vpravo: Způsob vytvoření radikálů rozkladem [18]

### 2.1.7 EDMA

Ethylenglykoldimethakrylát, známý pod zkratkou EDMA, angl. Ethylen glykol dimethacrylate, je bezbarvá kapalina, která se používá jako síťovací činidlo pro vytvoření vazeb mezi makromolekulárními řetězci. Při použití s methylmethakrylátem tvoří gelový bod

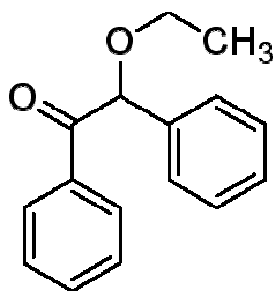
už při relativně malých koncentracích [15]. Struktura molekuly EDMA je zobrazena na obr. 10. Použití zkratky EDMA není jednoznačné. Pro ethylenglykoldimethakrylát je možné běžně nalézt také zkratku EGDMA nebo EGDM. Naopak zkratka EDMA může označovat látku 3,4ethylenedioxy-N-methylamphetamine, tedy úplně jinou sloučeninu.



**Obr. 10:** Ethylenglykoldimethakrylát (EDMA) [16]

### 2.1.8 BEE

Benzoinethylether (dále BEE), angl. Benzoin ethyl ether, je bílý prášek, který se používá jako UV polymerní katalyzátor. Struktura molekuly BEE je zobrazena na obr. 11.



**Obr. 11:** Benzoinethylether (BEE) [17]

## 2.2 Použité přístroje a zařízení

Pro přípravu a testování gelových elektrolytů byly použity následující přístroje a zařízení:

- 1) Analytické váhy KERN, typ ALS 120-4 s krytem proti proudění vzduchu, s rozlišením 0,1mg a rozsahem vážení 120g
- 2) Glove Box typ Labmaster SP od firmy MBraun
- 3) Pipety a mikropipety od firmy Biohit, typu Proline s nastavitelným objemem
- 4) Laboratorní míchačka, magnetické míchadlo
- 5) Mikrometr SOMET, rozsah 0-25mm, ČSN 251420
- 6) Laboratorní sušárna Memmert s možností nastavení pracovní teploty
- 7) Potenciostat firmy Bio Logic, typ VSP
- 8) Výsečník průměru 16mm od firmy Narex pro vysekávání vzorků
- 9) Vodivostní cela, viz obr. 12
- 10) Jehly a stříkačky pro plnění forem připraveným elektrolytem



**Obr. 12:** Vodivostní cela ve složeném a rozloženém stavu

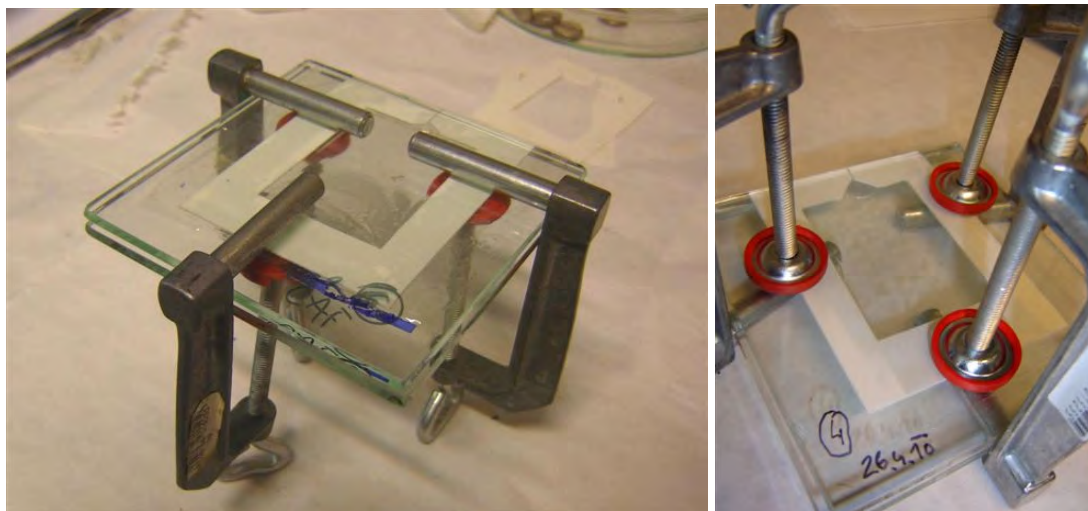
- 11) Radiometr Spectroline DSE-100X od firmy Spectronics umožňující měření množství energie viditelného nebo UV záření (viz obr. 13).



**Obr. 13:** Radiometr DSE-100X

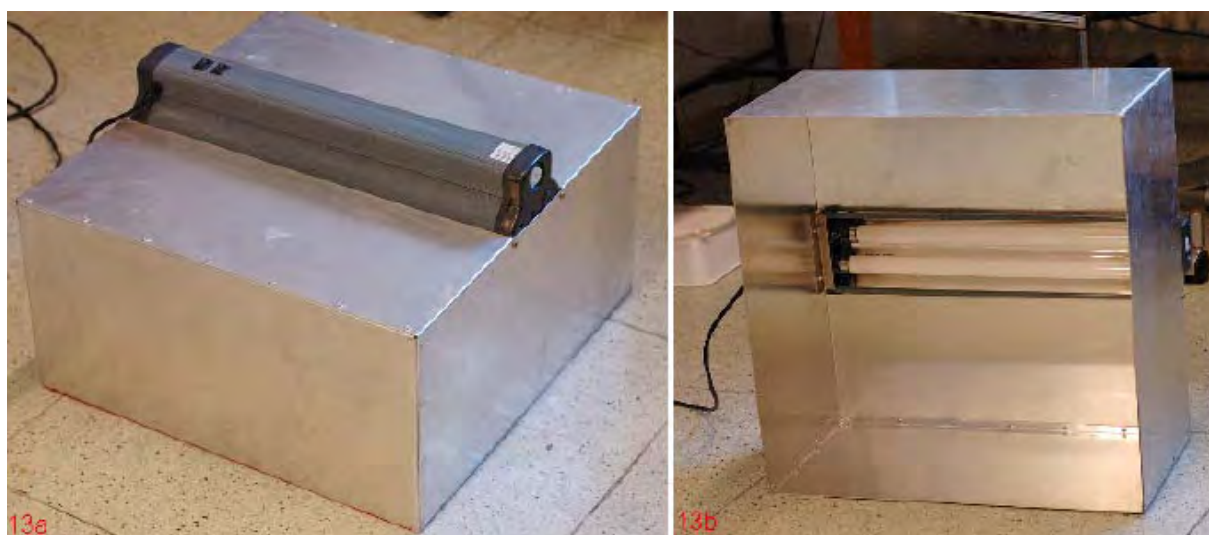
Pomocí polohy přepínače se určuje měření pro UV nebo viditelné záření. Rozsah měření je pro UV oblast  $0-19990 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  a pro viditelnou oblast  $0-199,9 \text{ fc}$ . Spektrální rozsahy udává výrobce  $320 - 400 \text{ nm}$  pro UV a  $380 - 760 \text{ nm}$  pro oblast viditelného světla. Rozlišení je  $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  pro UV oblast a  $0,1 \text{ fc}$  pro viditelnou oblast.

- 12) Forma pro polymeraci, viz obr. 14, která se skládá se ze dvou skel 10 x 10 cm, tloušťky 5 mm, silikonového těsnění, separačních fólií a svorek. Silikonové těsnění určuje výsledný rozměr gelu a v jeho horní části je mezera, která slouží jako plnicí otvor.



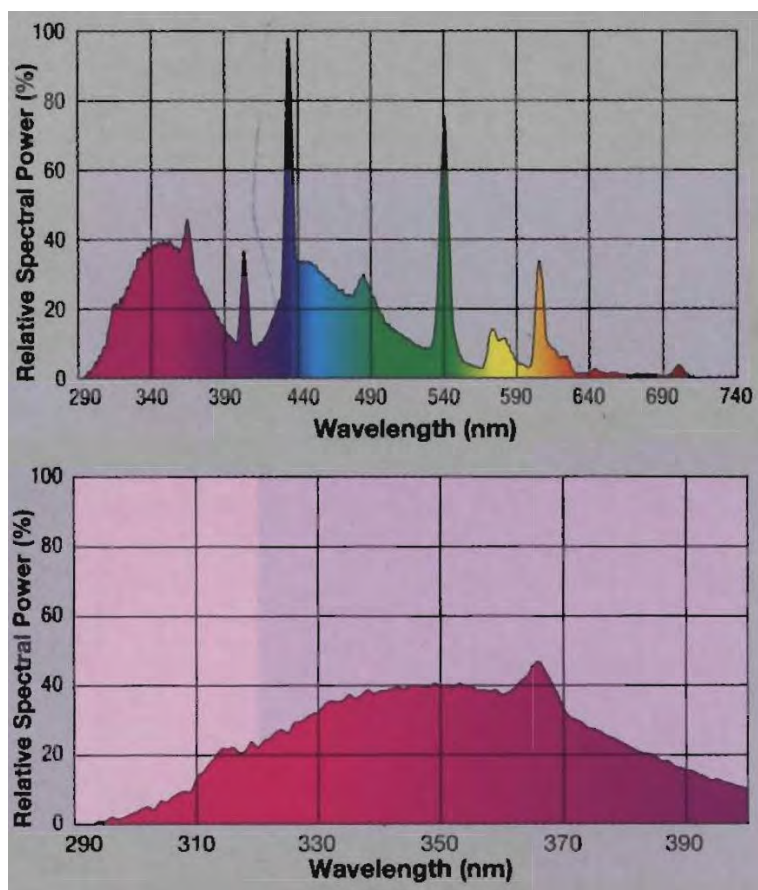
**Obr. 14:** Konstrukce formy pro polymeraci

- 13) UV aparatura, viz obr. 15. Byl zvolen typ aparatury, která byla v minulosti již používána k přípravě gelů. Popis této aparatury a její sestavení ve své práci uvádí Kratochvíl [24]. Jedná se o zařízení o rozměrech 50x50x30 cm z hliníkového plechu tloušťky 0,5 mm. Plechová konstrukce slouží k pokrytí prostředí, kde probíhá ozařování vzorku UV světlem, z důvodu bezpečnosti práce.



**Obr. 15:** UV polymerační zařízení: Vlevo: pohled zhora, Vprava – uspořádání UV trubíc [24]

Zařízení obsahuje dvě 43,7 cm (18") dlouhé UV trubice o výkonu 15W, které se používají k osvětlení tropických terárií. Tyto UV trubice s označením ReptiGlo 5.0 UVB od firmy ExoTerra vyzařují UVA (320-400nm) i UVB (290-320nm) záření. Vyzařovaná energetická spektra udáváná výrobcem jsou zobrazena na obr. 16 (převzato z obalu zářivky). Zářivky jsou zasazeny do terarijního osvětlení značky Al-Alloy typu MW1-Y15X2 napájeného síťovým napětím 230V 50Hz.



**Obr. 16:** Závislost relativního výkonu zářivky ReptiGlo 5.0 UVB na vlnové délce

### 2.3 Metody přípravy vzorků

Vzorkem se zde myslí gel kruhového tvaru s průměrem 16 mm, který vznikl vyseknutím z celkové plochy gelu daného formou a lze ho použít pro měření vodivosti. Obecně by se dala příprava gelu a následně vzorku shrnout následovně:

- 1) Navážení chloristanu lithného nebo chloristanu sodného analytickými váhami.
- 2) Odměření příslušného množství propylenkarbonátu pipetou.



- 3) Smíchání chloristanu a propylenkarbonátu v kádince pomocí magnetického míchadla. Míchání probíhalo až do rozpuštění celého množství soli v roztoku. Čas potřebný pro toto rozpuštění závisel na množství soli (tím tedy na požadované látkové koncentraci soli v roztoku) a pohyboval se kolem 5 – 10 minut.
- 4) Odměření příslušného množství mehtylmethakrylátu nebo 3-(Trimethoxysilyl)propylmethakrylátu pipetou.
- 5) Navážení BEE nebo AIBN analytickými vahami (konkrétní druh závisí na zvoleném typu iniciace polymerace).
- 6) Odměření příslušného množství síťovacího činidla EDMA pipetou.
- 7) Smíchání složek z bodu 4-6 s roztokem chloristanu lithného nebo chloristanu sodného v propylenkarbonátu (viz bod 1-3). K smíchání byla opět použita laboratorní míchačka s magnetickým míchadlem.
- 8) Probublání výsledného roztoku dusíkem cca 3-5minut.
- 9) Přenesení roztoku do připravené formy pomocí injekční stříkačky.
- 10) Umístění formy do UV polymeračního zařízení nebo do sušárny (rozdělení podle typu iniciace polymerace – rozebráno v samostatných podkapitolách dále).
- 11) Po skončení polymerace rozebrání formy, dokumentace stavu vzorků (zápis o stavu, případně vyfotografování).
- 12) Příprava vzorku opatrným vyseknutím kruhového tvaru výsečником o průměru 16 mm.
- 13) Změření tloušťky vzorku mikrometrem.
- 14) Vložení vzorku mezi elektrody vodivostní cely a měření vodivosti.

Množství chloristanu lithného a chloristanu sodného v propylenkarbonátu záviselo na zvolené látkové koncentraci roztoku. Bylo přitom využito následujícího výpočtu návážky  $m$  [g]:

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M, \quad (4)$$

kde  $n$  je látkové množství [mol],  
 $V$  je objem roztoku [l],  
 $M$  je molární hmotnost [g/mol].

Pro výpočet byly použity všeobecně známé molární hmotnosti:

- Molární hmotnost chloristanu lithného  $M(\text{LiClO}_4) = 106,39 \text{ g/mol}$
- Molární hmotnost chloristanu sodného  $M(\text{NaClO}_4) = 122,44 \text{ g/mol}$

### 2.3.1 Příprava roztoků o látkové koncentraci 1 mol/l

Příprava roztoku chloristanu lithného nebo chloristanu sodného v PC (body 1-3 v předcházejícím postupu) probíhala pro přípravu každého gelu. Tuto přípravu je možné usnadnit vytvořením většího množství roztoku o určité vyšší koncentraci. Roztoky s nižší látkovou koncentrací se pak připravují smícháním s čistým propylenkarbonátem. Výhodou tohoto postupu je menší možná chyba způsobená nepřesností v navažování soli a zkrácení času přípravy gelu.

Z uvedených důvodů byl připraven roztok chloristanu lithného a chloristanu sodného o látkové koncentraci 1 mol/l. Příprava obou roztoků probíhala navážením a smícháním v GloveBoxu. Byl použit bezvodý propylenkarbonát a sušený chloristan lithný a chloristan sodný.

Pro přípravu 100 ml roztoku **chloristanu lithného** byly použity následující výpočty: Výpočet navážky chloristanu lithného podle vztahu (4):

$$m_{LiClO_4} = c \cdot M \cdot V = 1 \cdot 106,39 \cdot 0,1 = \underline{10,639g}$$

Výpočet objemu navážky chloristanu lithného:

$$V_{LiClO_4} = m_{LiClO_4} / \rho_{LiClO_4} = 10,639 / 2,42 = 4,396ml ,$$

kde  $\rho = 2,42 \text{ g/ml}$  je měrná hmotnost chloristanu lithného

Výpočet objemu propylenkarbonátu:

$$V_{PC} = 100 - V_{LiClO_4} = 100 - 4,396 = 95,604ml$$

Výpočet navážky propylenkarbonátu:

$$m_{PC} = \rho_{PC} \cdot V_{PC} = 1,2 \cdot 95,604 = \underline{114,725g} ,$$

kde  $\rho_{PC} = 1,2 \text{ g/ml}$  je měrná hmotnost propylenkarbonátu.

Obdobné výpočty byly použity pro 100ml roztoku **chloristanu sodného**:

Výpočet navážky chloristanu lithného podle vztahu (4):

$$m_{NaClO_4} = c \cdot M \cdot V = 1 \cdot 122,44 \cdot 0,1 = 12,244g$$

Výpočet objemu navážky chloristanu lithného:

$$V_{NaClO_4} = m_{NaClO_4} / \rho_{NaClO_4} = 12,244 / 2,49 = 4,917ml ,$$

kde  $\rho = 2,49 \text{ g/ml}$  je měrná hmotnost chloristanu sodného.

Výpočet objemu propylenkarbonátu:



$$V_{PC} = 100 - V_{NaClO_4} = 100 - 4,917 = 95,083 \text{ ml}$$

Výpočet navážky propylenkarbonátu:

$$m_{PC} = \rho_{PC} \cdot V_{PC} = 1,2 \cdot 95,083 = \underline{114,1 \text{ g}},$$

kde  $\rho_{PC} = 1,2 \text{ g/ml}$  je měrná hmotnost propylenkarbonátu.

### **2.3.2 Tepelně iniciovaná polymerace**

V případě, že byla polymerace iniciovaná tepelně, složení polymerního elektrolytu bylo následující:

- Chloristan lithný nebo chloristan sodný
- Propylenkarbonát
- MMA nebo TMSPMA
- EDMA
- AIBN

Polymerace probíhala v předem vyhřáté sušárně při teplotě 80 °C po dobu 2 hodin.

### **2.3.3 Polymerace iniciovaná UV zářením**

V případě, že byla polymerace iniciovaná UV zářením, složení polymerního elektrolytu bylo následující:

- Chloristan lithný nebo chloristan sodný
- Propylenkarbonát
- MMA nebo TMSPMA
- EDMA
- BEE

Polymerace probíhala v UV polymeračním zařízení popsaném v kapitole 2.2 po dobu 4 hodin. Testování zářivek tohoto zařízení je předmětem následující kapitoly.

### **2.3.4 Testování zářivek UV aparatury**

Pomocí radiometru Spectroline DSE-100X byla měřena energie vyzařovaná zářivkami. Vzhledem k tomu, že nebylo jisté, v jakém stavu zářivky jsou, byly zakoupeny nové zářivky stejného typu. To umožnilo zároveň provést porovnání vyzařování starých a nových zářivek.

Měření bylo prováděno po ustálení hodnot radiometru po 10 minutách po zapnutí zářivek. UV senzor byl přitom umístěn přímo pod zářivky do vzdálenosti cca 20 cm (senzor ležel na podlaze). Bylo dosaženo následujících hodnot:

- Stará zářivka       $120 \mu\text{W}/\text{cm}^2$
- Nová zářivka       $160 \mu\text{W}/\text{cm}^2$

Rozdíl  $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  mezi starou a novou zářivkou tvoří 25% pokles oproti původní hodnotě nové zářivky a lze zřejmě usuzovat, že se časem vyzařovaná energie zářivky snižuje.

Dalším provedeným měřením bylo zjištění vlivu skla formy, plastové fólie a skla s nalepenou izolepou na snížení velikosti dopadající energie na vzorky. Hlavním cílem bylo zjistit, zda typ skla, ze kterého jsou formy na gely vyrobeny, nezabraňuje významně průchodu záření a tím nezpůsobuje zamezení polymerace iniciované pomocí UV záření. UV senzor byl umístěn pod měřený předmět (sklo, plastová folie, sklo s izolepou), opět přímo pod zářivkami ve vzdálenosti cca 20 cm. Měření bylo prováděno s novými zářivkami po ustálení hodnot radiometru po 10 minutách po zapnutí zářivky a bylo dosaženo následujících výsledků:

- UV senzor pod plastovou folií tloušťky 0,045 mm –  $140 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (tzn. pokles o  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )
- UV senzor pod sklem tloušťky 5 mm –  $140 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (tzn. pokles o  $20 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )
- UV senzor pod sklem s nalepenou izolepou –  $120 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  (tzn. pokles o  $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ )

Z měření je patrné, že použití skla s fólií a skla s izolepou je ekvivalentní a jedná se o snížení dopadající energie cca o  $40 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Zároveň je zřejmé, že sklo a fólie, případně sklo s izolepou snižují výslednou hodnotu dopadající energie. Nejedná se však o radikální pokles.

## **2.4 Měření vodivosti**

K měření vodivosti byla použita metoda impedanční spektroskopie, popsaná v teoretické části. Vzorky byly připraveny podle postupu uvedeného v části 2.3 a byly vkládány mezi elektrody vodivostní cely specifikované v kapitole 2.2. Vodivostní cely byla zapojena na potenciostat VSP, který byl ovládán pomocí programu EC-lab Software V9.98.

V programu EC-lab Software byla pro měření zvolena metoda impedanční spektroskopie typu PEIS – Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy. Byl zvolen operační režim „Single Sine“ s amplitudou 10 mV a frekvenčním rozsahem 1000 kHz – 1 Hz. Všechny zadávané údaje jsou uvedeny na obr. 17.

<b>Mode</b> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Single Sine</span> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Multi Sine</span>	- Mode: Single Sine
Set $E_{we}$ to $E = 0.0000$ V vs. <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Ref</span> for $t_E = 0$ h <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0</span> mn <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0000</span> s <input type="checkbox"/> Record every $dl = 0.000$ <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">ms</span> or $dt = 0.000$ s	- Set $E_{WE}$ to $E = 0$ V
Scan from $f_i = 1.000.000$ kHz to $f_f = 1.000$ Hz with <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Nd = 10</span> points per decade or <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">N1 = 51</span> points from $f_i$ to $f_f$ in <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Logarithmic spacing</span> or <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Linear spacing</span> <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Show frequencies &gt;&gt;</span> sinus amplitude $V_a = 10.0$ mV ( $V_{rms} \sim 7.07$ mV) wait for $p_w = 5$ period before each frequency average $N_a = 5$ measure(s) per frequency drift correction <input type="checkbox"/> Repeat $n_c = 1$ time(s) I Range = <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Auto</span> Bandwidth = <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">5 - medium</span> (~ 1mn00s / scan)	- Scan from $f_i = 1000$ kHz to $f_f = 1$ Hz - $N_d = 10$ points per decade - Sinus amplitude $V_a = 10$ mV - Wait for $p_w = 5$ period before each frequency - Average $N_a = 5$ measures per frequency - I range = Auto - Bandwidth = 5 – medium
Go back to seq. $N_s = 0$ (9999 ends technique) for $n_f = 0$ time(s) (0 for next sequence) increment cycle number <input type="checkbox"/>	

**Obr. 17:** EC lab - Nastavované hodnoty pro měření vodivosti

Výstupem každého měření byl graf Nyquistovy impedance – závislosti imaginární složky impedance na reálné složce impedance pro frekvence ve zvoleném frekvenčním rozsahu. Z tohoto grafu se následně určovala hodnota odporu  $R$  měřeného vzorku jako hodnota reálné složky impedance na ose x v místě, ve kterém ji protíná regresní přímka. Způsob proložení je patrný z obr. 18.

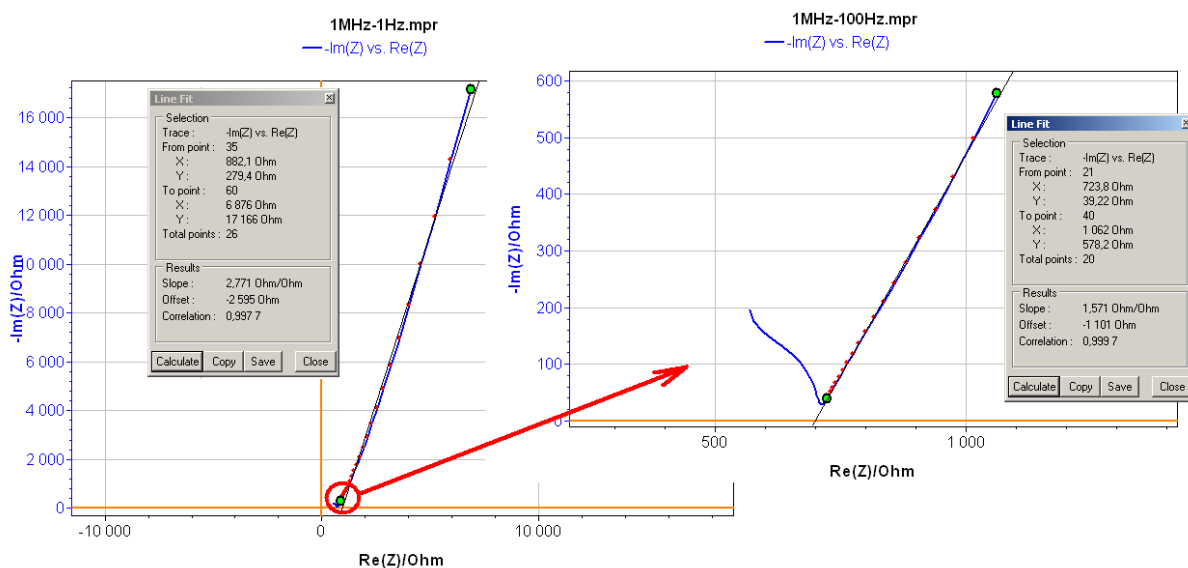
Měrná elektrická vodivost byla určována na základě naměřeného odporu  $R$  ze vztahu:

$$\gamma = \frac{d}{R \cdot S}, \quad (5)$$

kde  $d$  je tloušťka vzorku měřená mikrometrem a  $S$  je plocha vzorku.

Vzhledem k tomu, že nebylo jisté, zda by byl spodní frekvenční limit  $f_f = 100\text{Hz}$  dostatečný pro objektivní stanovení měrné vodivosti, bylo pro zjištění vlivu nastavení tohoto spodního limitu provedeno pokusné měření stejného vzorku za stejných podmínek ve frekvenčním rozsahu od 1MHz do 100Hz a měření v rozšířeném frekvenčním rozsahu od

1MHz do 1Hz. Naměřené výsledky ukazuje obr. 18 a výsledný odpor a měrná vodivost jsou uvedeny v tabulce 1.



**Obr. 18:** Rozdíl impedančních spekter vzorku gelu na bázi MMA měřeného ve frekvenčním rozsahu 1MHz-1Hz a 1MHz-100Hz.

**Tab. 1:** Srovnání měrné vodivosti vzorku měřeného při rozdílné frekvenci  $f_f$

Frekvence $f_f$ [Hz]	R [ $\Omega$ ]	$\delta$ [S/cm]
1Hz	936,485	5,152E-05
100Hz	700,8275	6,955E-05

Na základě naměřených výsledků lze říci, že velikost spodní hranice frekvenčního rozsahu může ovlivnit výslednou směrnici regresní přímky, a proto může mít vliv na celkovou vodivost měřeného vzorku. V tomto případě činil nárůst vodivosti při frekvenčním rozsahu 100 Hz – 1 MHz přibližně 35% oproti frekvenčnímu rozsahu 1 Hz – 1 MHz. Pro měření v této práci byl stanoven následně širší frekvenční rozsah 1Hz – 1MHz.

## 2.5 Složení připravovaných gelů a jejich vlastností

Chemické složení připravovaných gelů je uvedené v následujících tabulkách 2 až 7. Součástí tabulek je i subjektivní posouzení mechanických vlastností, zařazené do práce vzhledem k důležitosti zjištěných výsledků.

Jako první série vzorků byly připravovány gely obsahující chloristan lithný v látkové koncentraci 0,5 mol/l v PC. Chemické složení těchto gelů je uvedeno v tabulce 2. Pro gely

s označením Li1 a Li2, tedy gely obsahující monomerní složku MMA, bylo složení převzato z práce Kratochvíla [24]. Gely označené Li3 a Li4 jsou složením podobné jako gely s označením Li1 a Li2. Rozdílem je, že místo MMA obsahují nově testovaný TMSPMA. Jak je z tabulky patrné podle iniciátoru, gely označené Li1 a Li3 byly připravovány tepelně iniciovanou polymerací a gely označené Li2 a Li4 polymerací iniciovanou UV.

**Tab. 2:** Gely s látkovou koncentrací 0,5 mol/l chloristanu lithného v PC

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti gelu
			Teretické	Skutečné	
Li1	PC	[ml]	1	1	Pružný, tuhý, mírně lepkavý
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,053	0,0529	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0271	
Li2	PC	[ml]	1	1	Pružný, tuhý, mírně lepkavý
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,053	0,0533	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	BEE	[g]	0,039	0,0398	
Li3	PC	[ml]	1	1	Mnohem měkčí a méně pružný než Li1 a Li2, křehký, nelepivý
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,053	0,0530	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0270	
Li4	PC	[ml]	1	1	Trhavý, křehký, drolivý, nelepivý, problematická příprava vzorku
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,053	0,0535	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	BEE	[g]	0,039	0,0392	

Druhá série gelů byla zvolena podobným způsobem jako první série. Je zaměřena na gely s látkovou koncentrací 0,5 mol/l chloristanu sodného v PC. Chemické složení je uvedeno v tabulce 3. Vzorky gelů s označením Na1 a Na2 byly opět připraveny na bázi MMA a jejich složení bylo převzato z práce Kratochvíla [24]. Gely Na3 a Na4 se týkají TMSPMA. Opět platí, že gely s označením Na1 a Na3 byly připraveny tepelně iniciovanou polymerací, zatímco gely s označením Na2 a Na4 polymerací iniciovanou pomocí UV.

**Tab. 3:** Gely s látkovou koncentrací 0,5 mol/l chloristanu sodného v PC

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti gelu
			Teretické	Skutečné	
Na1	PC	[ml]	1	1	Pružný, nelepkavý
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,061	0,0609	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0269	
Na2	PC	[ml]	1	1	Pružný, nelepkavý
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,061	0,0613	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	BEE	[g]	0,039	0,0392	
Na3	PC	[ml]	1	1	Křehký, lámavý, drolivý
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,061	0,0612	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0273	
Na4	PC	[ml]	1	1	Trochu pružný, ale také křehký (jde rozdrolit na prášek), nelepkavý
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,061	0,0614	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	BEE	[g]	0,039	0,0389	

Kvůli špatným mechanickým vlastnostem nových gelů na bázi TMSPMA byl připraven gel s označením X1, který obsahoval zároveň MMA i TMSPMA. Vychází ze složení gelu s označením Na1, případně Na3 s tím rozdílem, že celkový objem monomerní složky 1,75 byl rozdělen na dva ekvivalentní objemové díly MMA a TMSPMA. Chemické složení je uvedeno v tabulce 4.

**Tab. 4:** Chemické složení gelu X1 na bázi MMA + TMSPMA (objemově 1:1)

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti gelu
			Teretické	Skutečné	
X1	PC	[ml]	1	1	Pružný, nelepkavý, dobré mechanické vlastnosti
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,061	0,0608	
	MMA	[ml]	0,0875	0,0875	
	TMSPMA	[ml]	0,0875	0,0875	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0267	

Aby bylo možné určit vliv samotného TMSPMA a MMA na celkovou vodivost, byly připravovány gely bez obsahu soli. Tyto gely byly připravovány tepelně iniciovanou

polymerací a jejich složení je podobné gelům s označením Li1, Na1 (pro MMA) a Li3, Na3 (pro TMSPMA). Chemické složení je uvedené v tabulce 5.

**Tab. 5:** Chemické složení gelů neobsahujících vodivou sůl

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti
			Teretické	Skutečné	
S1	PC	[ml]	1	1	Pružný, téměř nelepavý
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[ $\mu$ l]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0268	
S2	PC	[ml]	1	1	Trhavý, lámavý, křehký, nelepavý, obsahuje praskliny ve sktruktuře, problematická příprava vzorku
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[ $\mu$ l]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0269	

Při hledání možností zlepšení mechanických vlastností nových gelů na bázi TMSPMA byly připraveny také gely tepelně iniciovanou polymerací s různou koncentrací iniciátoru AIBN a různou koncentrací síťovacího činidla EDMA. Tyto gely byly připraveny s látkovou koncentrací 1mol/l chloristanu lithného v PC a jejich chemické složení je uvedené v tabulce 6.

**Tab. 6:** Gely na bázi TMSPMA se sníženým obsahem EDMA a AIBN

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti
			Teretické	Skutečné	
P1	PC	[ml]	1	1	Trhavý, křehký, lepkavý, místy mazlavý, problematická příprava vzorku
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,106	0,106	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[ $\mu$ l]	4	4	
	AIBN	[g]	0,027	0,0269	
P2	PC	[ml]	1	1	Pružný, měkký, nepatrně drolivý, mírně lepkavý
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,106	0,106	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[ $\mu$ l]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,015	0,0151	
P3	PC	[ml]	1	1	Méně pružný než P2, málo pevný, trhavý, lepkavý, problematická příprava vzorku
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,106	0,106	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[ $\mu$ l]	4	4	
	AIBN	[g]	0,015	0,0153	

Poslední připravovanou sérií byly gely s látkovou koncentrací 1 mol/l soli v PC. Jedná se o gely připravované tepelně iniciovanou polymerací, které jsou podobné gelům s označením Li3 (pro Li5(P0)), Na3 (pro Na5), Li1 (pro Li6) a Na1 (pro Na6). Rozdíl je pouze ve vyšší koncentraci soli. Chemické složení těchto gelů je uvedeno v tabulce 7.

**Tab. 7:** Gely s látkovou koncentrací 1 mol/l chloristanu lithného nebo chloristanu sodného v PC

Označení	Přísada	Jednotky	Množství		Vlastnosti gelu
			Teretické	Skutečné	
Li5 (P0)	PC	[ml]	1	1	Křehký, lámavý, vzorek šel ale připravit dobře
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,106	0,106	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0271	
Na5	PC	[ml]	1	1	Křehký, lámavý, vzorek šel ale připravit dobře
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,122	0,122	
	TMSPMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0272	
Li6	PC	[ml]	1	1	Pružný, tuhý
	LiClO <sub>4</sub>	[g]	0,106	0,1060	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0270	
Na6	PC	[ml]	1	1	Pružný
	NaClO <sub>4</sub>	[g]	0,122	0,122	
	MMA	[ml]	1,75	1,75	
	EDMA	[μl]	9,75	9,70	
	AIBN	[g]	0,027	0,0273	

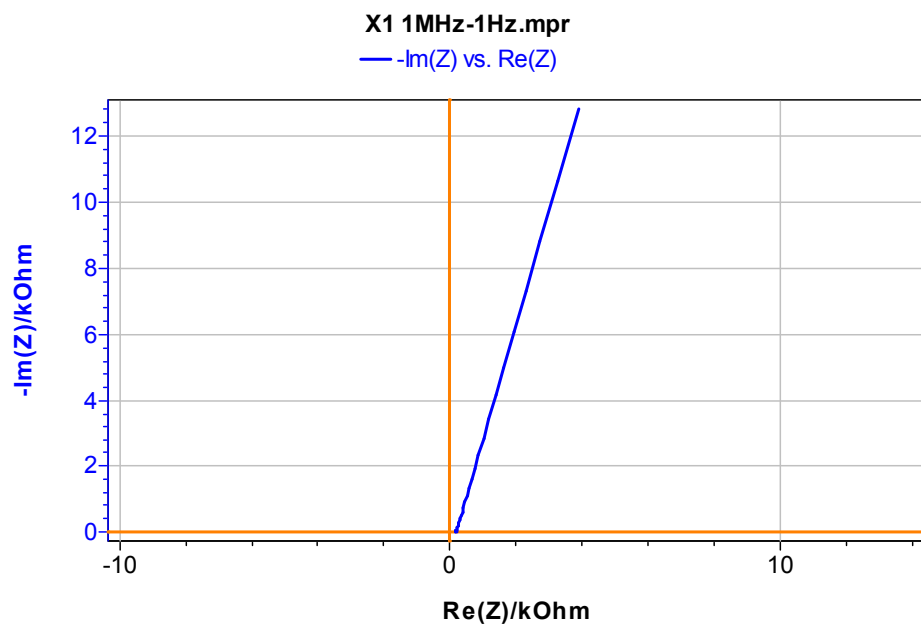
Pozn. 1: Gel s označením Li5 (P0) byl použit také pro zjišťování vlivu koncentrace AIBN a EDMA, viz Tab. 6, jako referenční vzorek.

## 2.6 Naměřené a vypočtené hodnoty

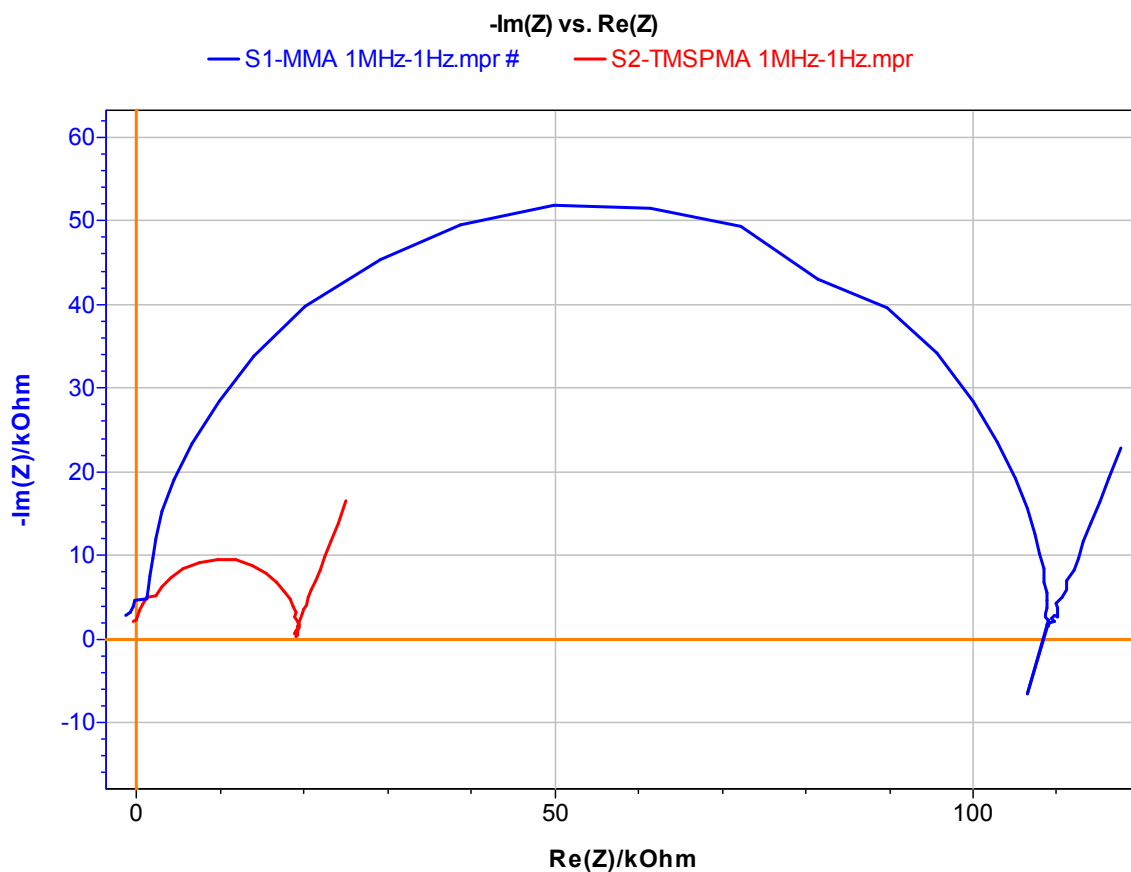
Impedanční spektra měřených vzorků gelů s obsahem soli odpovídala náhradnímu obvodu se sériově řazeným odporem  $R$  a prvkem  $CPE$  (konstantní fázový element), což je považováno za náhradní obvod gelového elektrolytu při kladných teplotách, viz kapitola 1.5. Typický průběh naměřený pro vzorek X1 je zobrazený na obr. 19.

Impedanční spektra vzorků gelu bez soli se lišila od vzorků se solí. Jejich průběh je uveden na obr. 20 a dle teorie vystihuje tento průběh náhradní obvod představující paralelní kombinaci rezistoru a kapacitoru (pro oblouk) a k nim připojeného rezistoru (pro přímku v oblasti nižších frekvencí).





**Obr. 19:** Typické impedanční spektrum vzorku gelu s obsahem soli (vzorek X1), měřeno v rozsahu 1MHz-1Hz



**Obr. 20:** Srovnání impedančního spektra vzorku gelu na bázi MMA (S1) a TMSPMA (S2) bez obsahu soli ( $\text{LiClO}_4$  nebo  $\text{NaClO}_4$ ), měřeno v rozsahu 1MHz-1Hz

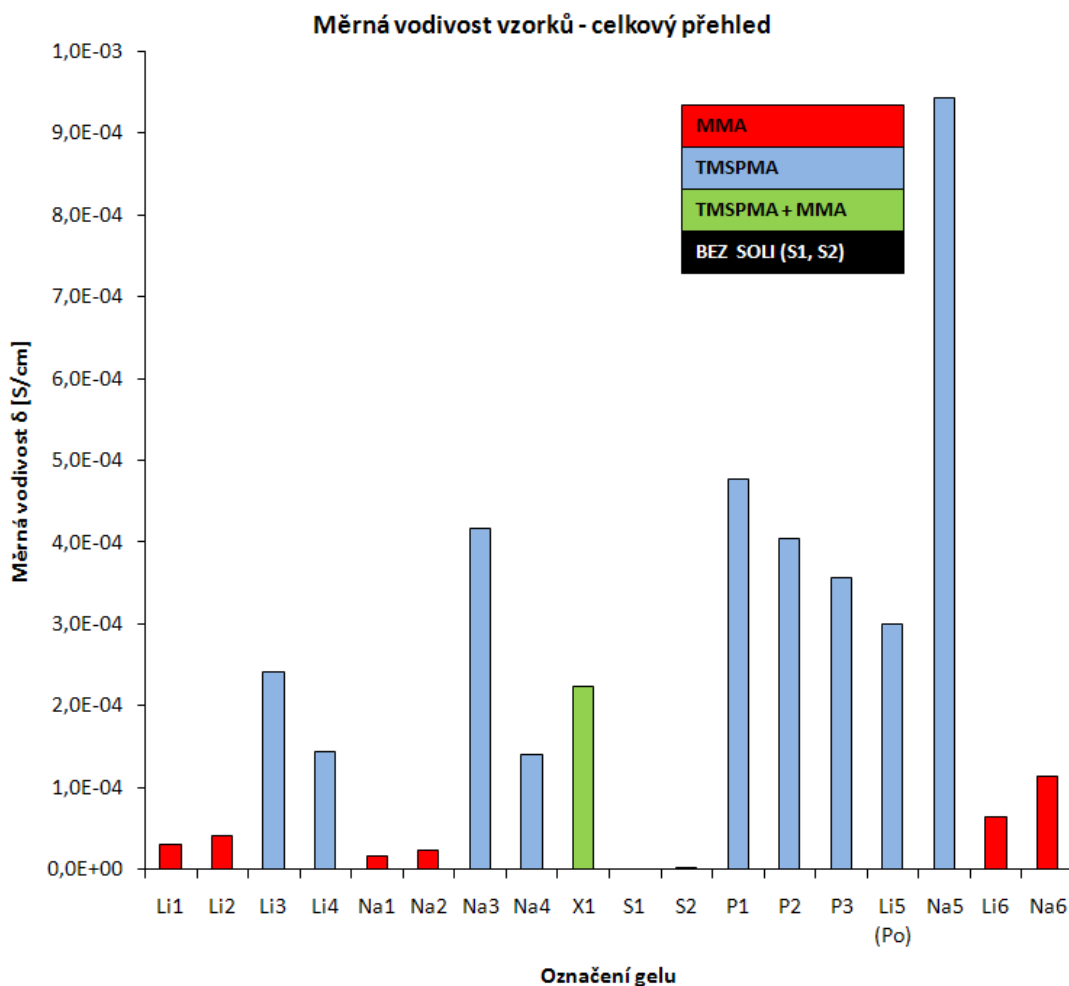
Naměřené hodnoty odporu  $R$  zjištěné z impedančních spekter, tloušťky vzorku a vypočítaná měrná vodivost jsou uvedeny v tabulce 8. Měrná vodivost byla měřena podle způsobu uvedeného v kapitole 2.4 a byla počítána podle rovnice (5).

**Tab. 8:** Naměřené a vypočítané hodnoty

Označení vzorku	Monomerní složka	Tloušťka [mm]	$R [\Omega]$	$\delta [S/cm]$
Li1	MMA	0,850	1333	3,17E-05
Li2	MMA	0,850	1015	4,17E-05
Li3	TMSPMA	0,700	144	2,42E-04
Li4	TMSPMA	0,880	304	1,44E-04
Na1	MMA	0,895	2786	1,60E-05
Na2	MMA	0,795	1671	2,37E-05
Na3	TMSPMA	0,660	79	4,17E-04
Na4	TMSPMA	0,915	324	1,41E-04
X1	MMA + TMSPMA	0,820	182	2,24E-04
S1	MMA	0,875	107000	4,07E-07
S2	TMSPMA	0,945	18715	2,51E-06
P1	TMSPMA	0,760	79	4,77E-04
P2	TMSPMA	0,885	109	4,05E-04
P3	TMSPMA	0,745	104	3,57E-04
Li5 (Po)	TMSPMA	0,850	141	2,99E-04
Na5	TMSPMA	0,750	40	9,43E-04
Li6	MMA	0,860	658	6,50E-05
Na6	MMA	0,900	390	1,15E-04

### 3 Diskuze výsledků

Tato kapitola je zaměřena na zhodnocení naměřených a vypočítaných výsledků uvedených v Experimentální části. Celkový přehled měrné vodivosti všech připravovaných vzorků je pro lepší orientaci znázorněný na obr. 21. Výsledky jsou diskutovány v následujících kapitolách.

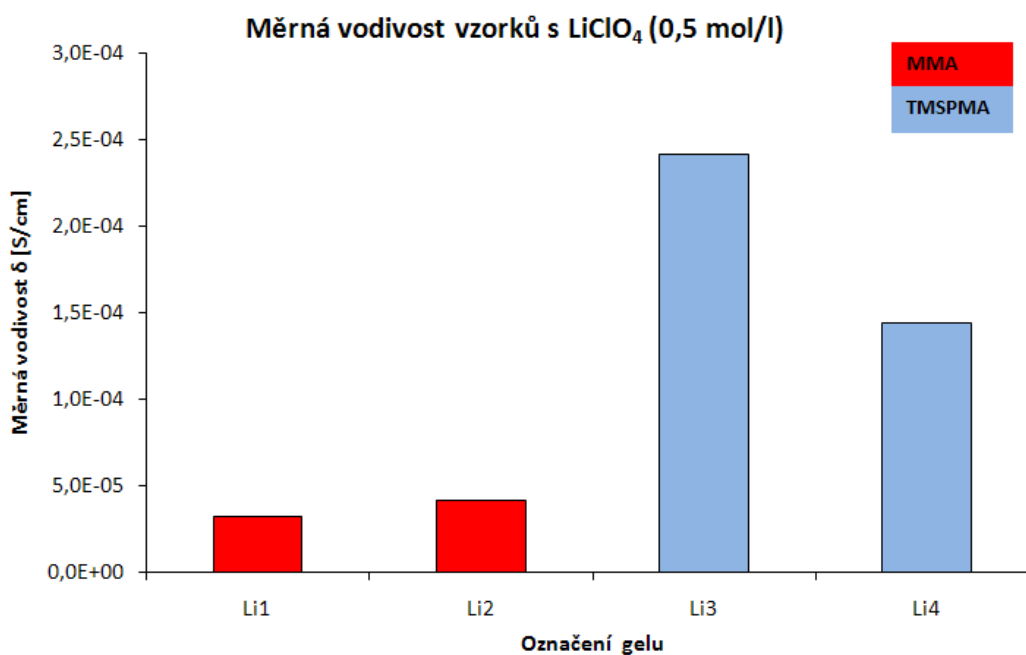


**Obr. 21:** Měrná vodivost připravovaných vzorků – celkový přehled

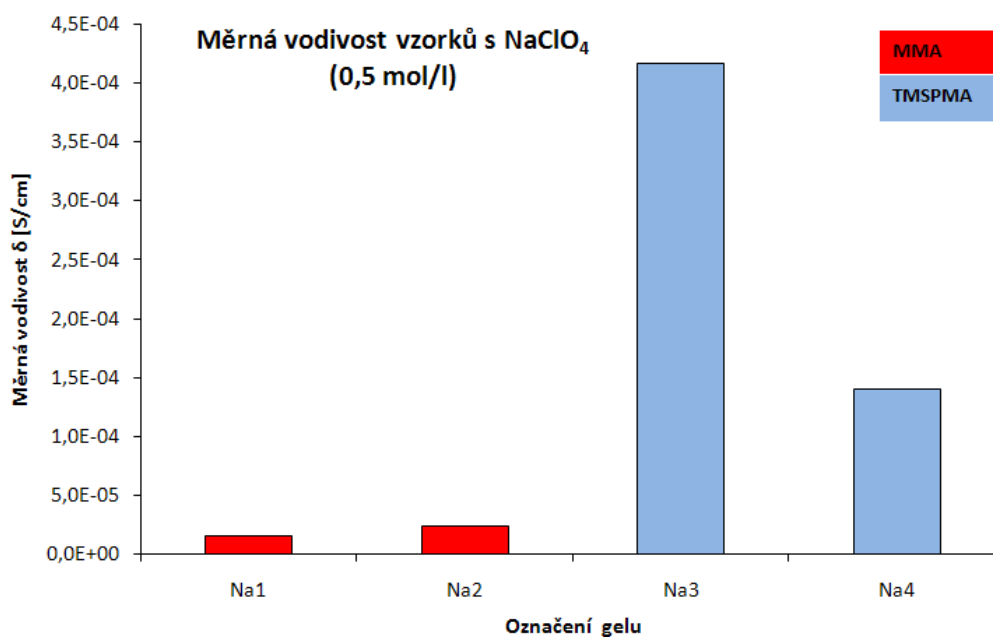
#### 3.1 Měrná vodivost gelů s látkovou koncentrací soli 0,5 mol/l

Gely s látkovou koncentrací 0,5 mol/l soli v PC byly připraveny s chloristanem lithným a chloristanem sodným. Jejich chemické složení je uvedené v tabulce 2 a 3 a výsledná měrná vodivost znázorněna na obr. 22 a na obr. 23. Červeně označené sloupce pro vzorky Li1, Li2, Na1 a Na2 představují měrnou vodivost gelů s obsahem MMA a modře označené sloupce pro vzorky Li3, Li4, Na3 a Na4 měrnou vodivost gelů s obsahem TMSPMA. Jak je patrné

z naměřených výsledků, měrná vodivost gelů na bázi TMSPMA je vyšší než u gelů na bázi MMA. Tento závěr byl potvrzen pro oba typy solí.



**Obr. 22:** Měrná vodivost vzorků s chloristanem lithným s látkovou koncentrací 0,5 mol/l v PC



**Obr. 23:** Měrná vodivost vzorků s chloristanem lithným s látkovou koncentrací 0,5 mol/l v PC

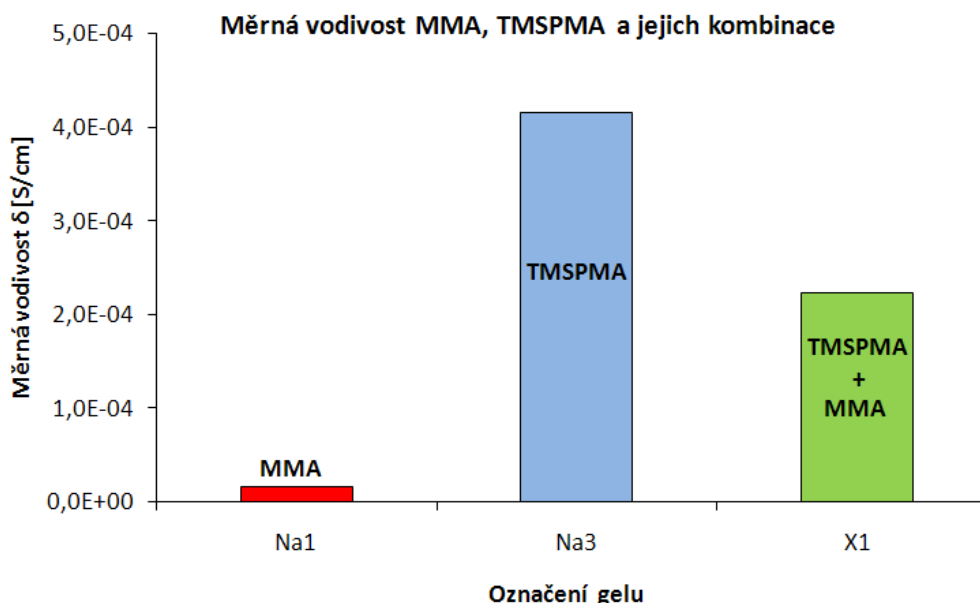
Vzorky s označením Li1, Li3, Na1 a Na3 byly připraveny polymerací iniciovanou tepelně, zatímco vzorky s označením Li2, Li4, Na2 a Na4 byly připraveny polymerací iniciovanou UV zářením. Vzhledem k tomu, že rozdíl měrné vodivosti mezi vzorky s označením Li1 a Li2

a mezi vzorky Na1 a Na2 není nijak výrazný (týká se tedy gelů s obsahem MMA), lze předpokládat, že za daných podmínek přípravy a složení neměl způsob polymerace na MMA vzorky podstatný vliv. Větší rozdíl měrné vodivosti mezi vzorky Li3 a Li4 a mezi vzorky Na3 a Na4 (týká se tedy gelů s obsahem TMSPMA) mohl být ovlivněn způsobem polymerace, ale mohl být ovlivněn také horší kvalitou připravených vzorků s TMSPMA, protože vzorky gelů s TMSPMA obecně vykazovaly výrazně horší mechanické vlastnosti (křehkost, lámavost, drobivost) než vzorky gelů s MMA.

Pro další přípravu gelů byla zvolena polymerace iniciovaná teplem, protože vodivost gelů připravených s TMSPMA pomocí UV byla naměřena nižší a mechanické vlastnosti se na základě subjektivního posouzení zdály být horší. Navíc doba přípravy vzorků iniciovaných tepelně byla kratší (2h oproti 4h při polymeraci pomocí UV).

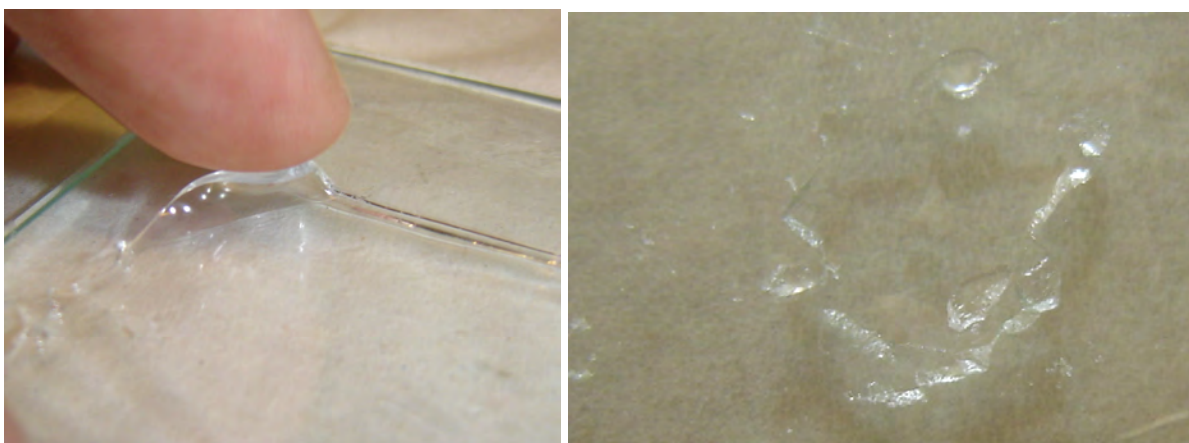
### 3.2 Kombinace MMA s TMSPMA

Protože mechanické vlastnosti gelů na bázi TMSPMA byly nevyhovující, byl připraven gel s označením X1 kombinující ve svém složení MMA a TMSPMA (objemově 1:1). Chemické složení je uvedené v tab. 4 a výsledné hodnoty měrné vodivosti znázorněné na obr. 24 spolu se srovnatelnými vzorky s obsahem MMA a TMSPMA. Jak je z výsledků patrné, použití kombinace MMA s TMSPMA sice způsobilo snížení měrné vodivosti oproti gelům s TMSPMA, ale zároveň zůstala hodnota měrné vodivosti vyšší než u gelů s MMA.



**Obr. 24:** Měrná vodivost vzorků gelů na bázi MMA, TMSPMA a kombinace MMA + TMSPMA (1:1 objemově) s obsahem 0,5 mol/l chloristanu sodného v PC

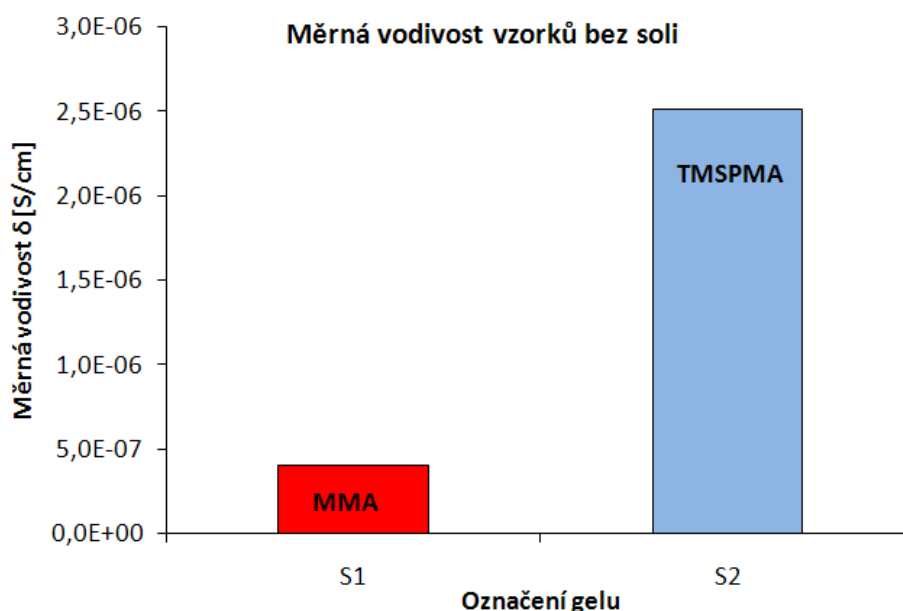
Mechanické vlastnosti gelů při použití kombinace MMA a TMSPMA byly výrazně lepší než v případě použití samotného TMSPMA (gel již nebyl křehký a lámavý, ale byl naopak pružný a kvalitativně srovnatelný s gely na bázi MMA). Rozdíl pružnosti tohoto gelu a lámavosti a drobivosti gelu s TMSPMA je patrný z obr. 25. Vzhledem k vyšší měrné vodivosti než byla naměřena pro gely na bázi MMA a zároveň dobrým mechanickým vlastnostem, se dá považovat kombinování obou materiálů jako nadějná metoda zvyšování měrné vodivosti.



**Obr. 25:** Rozdíl v mechanických vlastnostech gelů: vlevo - pružný gel X1, vpravo – část křehkého a lámavého gelu Li4

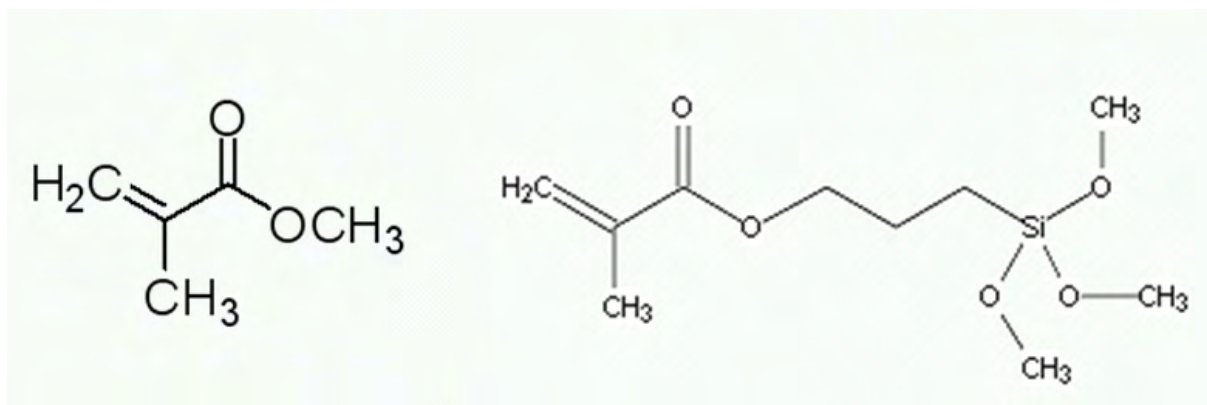
### **3.3 Měrná vodivost gelů bez obsahu soli**

Chemické složení gelů bez obsahu soli (chloristanu lithného nebo chloristanu sodného) je uvedené v tabulce 5 a měrná vodivost připravených vzorků je znázorněna na obr. 26. Z výsledků je patrné, že již samotný gel bez obsahu soli na bázi TMSPMA má vyšší měrnou vodivost (téměř o řád) než gel bez obsahu soli na bázi MMA. Naměřený rozdíl je dobře patrný i z impedančních spekter, viz obr. 20. Z průběhů je patrné, že pro oba vzorky gelů bez soli byl naměřen podobný průběh s tím rozdílem, že impedance vzorku s MMA byla celkově vyšší.



**Obr. 26:** Vodivost vzorků gelů neobsahujících sůl (chloristan lithný nebo chloristan sodný)

Při porovnání molekul MMA a TMSPMA, viz obr. 27, lze pozorovat, že obě obsahují methakrylátovou část. Tato methakrylátová část je u MMA zakončena methylem  $-\text{CH}_3$ , zatímco u TMSPMA pokračuje propylem, na kterém je navázán trimethoxysilyl. Vzhledem k této analogii je tedy možné předpokládat, že zvýšení měrné vodivosti u TMSPMA je způsobené trimethoxysilylem ve struktuře molekuly.



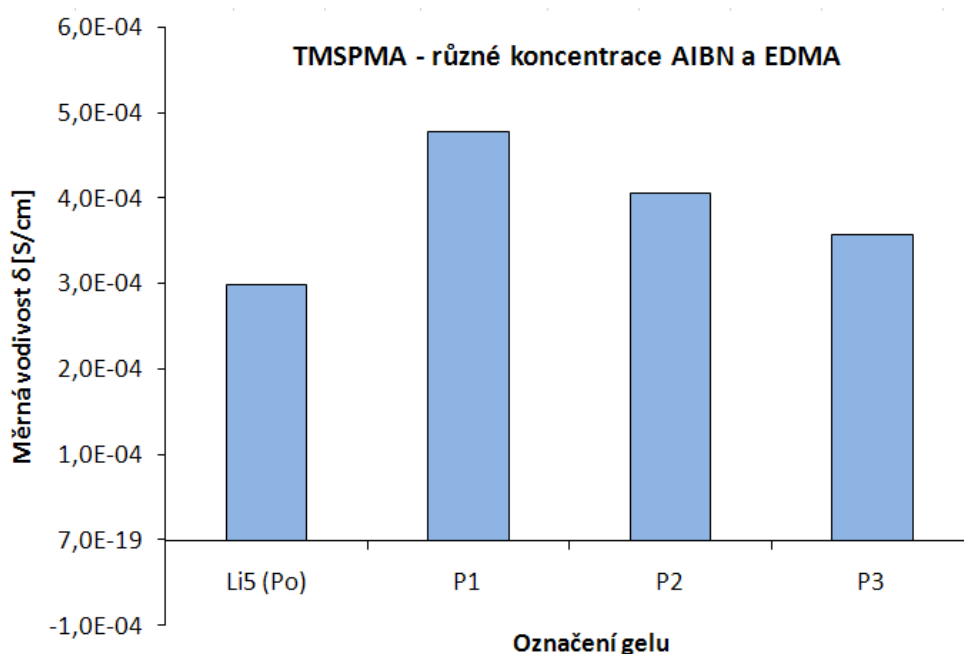
**Obr. 27:** Srovnání molekul MMA - methylmethakrylátu (vlevo) a TMSPMA - 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu (vpravo)

### 3.4 Gely se sníženým obsahem AIBN a EDMA

Při hledání možností zlepšení mechanických vlastností nových gelů na bázi TMSPMA byly připraveny gely tepelně iniciovanou polymerací s různou koncentrací iniciátoru AIBN a

s různou koncentrací síťovacího činidla EDMA. Tyto gely byly připraveny s látkovou koncentrací 1mol/l chloristanu lithného v PC. Jejich chemické složení je uvedené v tabulce 6 a měrná vodivost je znázorněna na obr. 28.

Gel s označením Li5(P0) byl stanoven jako referenční, protože obsahoval stejné množství AIBN i EDMA jako u všech předcházejících gelů. Gel s označením P1 byl modifikován snížením množství síťovacího činidla EDMA z 9,70  $\mu$ l na 4  $\mu$ l a gel s označením P2 snížením množství iniciátoru reakce AIBN z 0,027 g na 0,015 g. Gel s označením P3 měl snížené množství obou látek AIBN i EDMA na hodnoty uvedené pro gely P1 a P2.



**Obr. 28:** Měrná vodivost vzorků na bázi TMSPMA s různými obsahy iniciátoru polymerace AIBN a síťovacího činidla EDMA (1mol/l chloristanu lithného v PC)

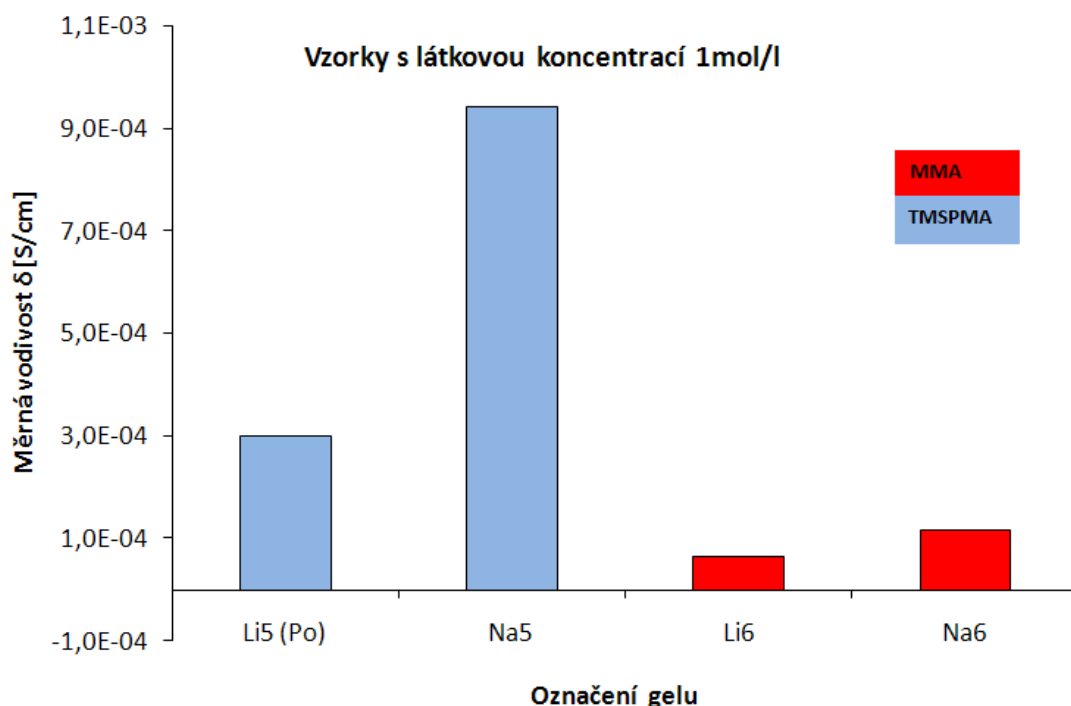
Z výsledků vyplývá, že snížení množství polymeračního iniciátoru nebo síťovacího činidla, zřejmě způsobí mírné zvýšení měrné vodivosti. To by se dalo vysvětlit zlepšenou pohyblivostí iontů při snížení hustoty vazeb v polymerní síti.

Co se týče mechanických vlastností, zlepšení nastalo pouze u vzorku P2 se sníženým množstvím AIBN. Gel byl sice stále měkký, ale nebyl už tak křehký a lámavý. Z toho plyne, že současné množství AIBN nemusí být pro gely s TMSPMA vhodné. Zlepšení vlastností při snížení množství AIBN by se dalo vysvětlit zvětšením délky polymerních řetězců TMSPMA v důsledku menšího počtu radikálů (iniciátorů polymerní reakce) vznikajících tepelným rozpadem AIBN.



### 3.5 Měrná vodivost gelů s látkovou koncentrací soli 1 mol/l

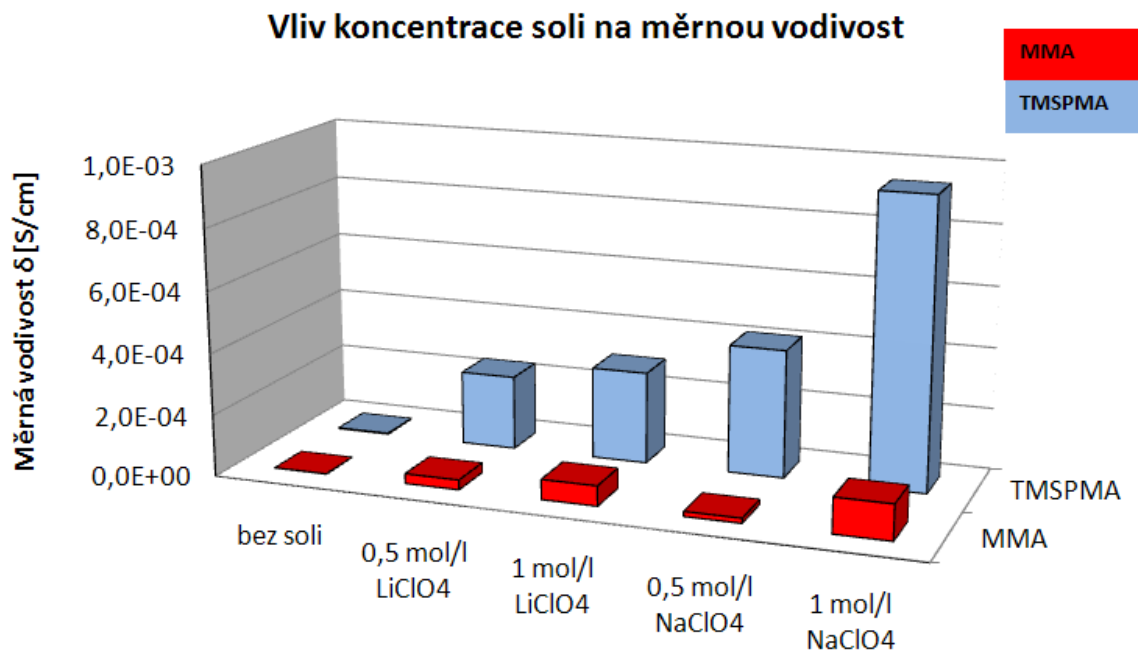
Chemické složení připravovaných gelů s látkovou koncentrací 1 mol/l soli v PC je uvedeno v tabulce 7 a výsledná měrná vodivost je zobrazena na obr. 29. Z výsledků je zřejmá opět vyšší vodivost gelů s obsahem TMSPMA než s obsahem MMA. V tomto případě je zde také patrná vyšší měrná vodivost pro vzorky s obsahem chloristanu sodného, což je v souladu např. s pracemi Krejzy [25] nebo Kratochvíla [24].



Obr. 29: Měrná vodivost vzorků s látkovou koncentrací 1 mol/l

### 3.6 Vliv látkové koncentrace soli na vodivost

Celkový přehled vlivu látkové koncentrace soli na měrnou vodivost pro gely připravované tepelně iniciovanou polymerací je uveden na obr. 30. V grafu jsou použity vzorky diskutované v předešlých kapitolách. Z obrázku je patrné, že s rostoucí koncentrací soli vzrůstá měrná vodivost a opět, že měrná vodivost gelů s obsahem TMSPMA je vyšší než s obsahem MMA.



**Obr. 30:** Naměřený vliv látkové koncentrace soli na výslednou měrnou vodivost

### 3.7 Možnosti dalšího výzkumu

Touto prací byl proveden pouze základní výzkum vlastností gelů s obsahem TMSPMA. Další možné úkoly při vývoji těchto gelů by se mohly týkat:

- Zjištění průběhu měrné vodivosti při zvýšené a snížené teplotě.
- Stanovení optimálního obsahu síťovadla EDMA a iniciátoru AIBN nebo použití jiných látek.
- Zjištění optimálního poměru MMA a TMSPMA v gelu za účelem dosažení nejvyšší měrné vodivosti, ale při zachování dobrých mechanických vlastností
- Ověření použití ethylenmethakrylátu nebo propylenmethakrylátu místo MMA ve směsích s TMSPMA
- Stanovení mechanických vlastností vzorků objektivním měřením. Například stanovení Youngova modulu pružnosti, napětí při přetržení a poměrného prodloužení gelů při přetržení jako je uvedeno v práci Bárty, viz [26].

## 4 Závěr

Byly připraveny gelové polymerní elektrolyty (dále gely) na bázi 3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylátu (TMSPMA) a gely na bázi methylmethakrylátu (MMA). Pro přípravu gelů byl použit chloristan lithný a chloristan sodný rozpuštěný v propylenkarbonátu. Zároveň byly připraveny vzorky neobsahující žádnou sůl. Polymerace gelů probíhala tepelnou iniciací pomocí AIBN nebo iniciací UV zářením pomocí BEE. Ke stanovení měrné vodivosti byla použita metoda imedanční spektroskopie.

Na základě naměřených výsledků byly zjištěny následující hlavní závěry:

- Měrná vodivost všech vzorků gelů s obsahem TMSPMA byla naměřena vyšší než u vzorků gelů s obsahem MMA. Toto bylo ověřeno na sérii vzorků s chloristanem lithným, chloristanem sodným i na vzorcích bez obsahu soli.
- Bylo ověřeno, že měrná vodivost gelů bez obsahu soli je řádově nižší než pro gely s obsahem soli, a že měrná vodivost se vrůstajícím obsahem soli vzrůstá.
- Měrná vodivost vzorku gelu bez obsahu soli na bázi TMSPMA byla naměřena vyšší u vzorku gelu na bázi MMA bez obsahu soli.
- Mechanické vlastnosti gelů na bázi TMSPMA byly při zachování stejných složek jako pro gely na bázi MMA výrazně horší (malá pevnost, křehkost, drobivost).
- Výborných mechanických vlastností bylo dosaženo u gelu se stejným objemovým podílem MMA a TMSPMA. Měrná vodivost tohoto gelu byla sice nižší než u gelů s obsahem pouze TMSPMA, ale zároveň byla nezanedbatelně vyšší než u gelů s MMA.
- Určitého zlepšení mechanických vlastností gelů s obsahem TMSPMA bylo možné také dosáhnout snížením množství iniciátoru AIBN (polymerace iniciovaná tepelně).
- Měrná vodivost vzorků gelů s obsahem chloristanu sodného byla naměřena ve většině případů vyšší než pro vzorky gelů s obsahem chloristanu lithného.
- Nejvyšší měrná vodivost byla naměřena pro vzorek gelu na bázi TMSPMA, s obsahem chloristanu sodného, s jeho nejvyšší použitou látkovou koncentrací 1 mol/l v PC.

Vzhledem k tomu, že měrná vodivost gelů na bázi nového materiálu TMSPMA byla naměřena vyšší než při použití MMA, mohlo by se jednat o zajímavou náhradu MMA. Problém se špatnými mechanickými vlastnostmi by se dal zřejmě vyřešit, jedna z možných cest by mohlo být kombinování obou materiálů MMA i TMSPMA.

Tato práce byla součástí dlouhodobého výzkumu na UETE FEKT VUT a vznikla za podpory Grantové agentury České republiky v rámci grantu č. P102/10/2091.

## 5 Seznam použitých zdrojů

- [1] SEDLAŘÍKOVÁ, M.: *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*, habilitační práce, FEKT VUT v Brně, 2003.
- [2] MUSIL, M.: *Redoxní elektrodové procesy v kapalných elektrolytech s obsahem nanooxidů*, bakalářská práce, FEKT VUT v Brně, 2007.
- [3] REITER, J. – VONDRÁK, J. – VELICKÁ, J. – MIČKA, J.: *Nové elektrolyty nejen pro chemické zdroje elektrické energie*, Chemické Listy, 100, 2006, s. 133-139.
- [4] REITER, J. – MICHÁLEK, J. – PŘÁDNÝ, M. – CHMELÍKOVÁ, D. – ŠIRC, J.:  *$Li^+$  a  $H^+$  vodivé polymerní elektrolyty s kovalentně vázanými aniony*, Chemické listy, 103, 2009, s. 832-838.
- [5] KREJZA, O.: *Conductivity of gel polymer electrolytes*, Sborník prací konference a soutěže Student EEICT 2004, FEKT VUT.
- [6] MLEZIVA, J. – ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha, Sobotáles 1993.
- [7] BARTOVSKÁ, L. – ŠIŠKOVÁ, M.: *Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník*, elektronická publikace, VŠCHT Praha, 2005. Dostupné z [www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/)
- [8] ŠILHÁN, Z.: *Gelové polymerní elektrolyty s nanomateriály*, diplomová práce, FEKT VUT v Brně, 2006.
- [9] KUČERA, M.: *Vznik makromolekul I, II*, VUT v Brně, VUTIMUM 2003.
- [10] STEPHAN, A. M.: *Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries*, European polymer Journal 42, 2006, s. 21-42.
- [11] RYBNÍKÁŘ, F.: *Makromolekulární chemie*, skripta, Fakulta technologická, VUT ve Zlíně, 2000.
- [12] POUCHLÝ J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, elektronická publikace, VŠCHT Praha 2008, 3. vydání. Dostupné z [www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-674-6/pages-img/)
- [13] *Lithium perchlorate* [cit. 2010-05-11]. Dostupné z [www: http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium\\_perchlorate#cite\\_ref-0](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_perchlorate#cite_ref-0)
- [14] *Lithium perchlorate* [cit. 2010-05-11]. Dostupné z [www: http://www.gfschemicals.com/statics/coreproducts/Lithium\\_perchlorate.html](http://www.gfschemicals.com/statics/coreproducts/Lithium_perchlorate.html)

- [15] *Ethylene glycol dimethacrylate* [cit. 2010-05-11]. Dostupné z www:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene\\_glycol\\_dimethacrylate#cite\\_ref-1](http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol_dimethacrylate#cite_ref-1)
- [16] *Ethylene glycol dimethacrylate* [cit. 2010-05-11]. Dostupné z www:  
[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO%7CBR\\_AND\\_KEY&N4=335681%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBR_AND_KEY&N4=335681%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC)
- [17] *Benzoin ethyl ether* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO%7CBR\\_AND\\_KEY&N4=172006%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?D7=0&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBR_AND_KEY&N4=172006%7CALDRICH&N25=0&QS=ON&F=SPEC)
- [18] *Azobisisobutyronitrile* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Azobisisobutyronitrile>
- [19] *Sodium perchlorate* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium\\_perchlorate](http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_perchlorate)
- [20] *Propylene carbonate* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene\\_carbonate](http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_carbonate)
- [21] *3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate*, Product information sheet. Dostupný z www:  
[http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product\\_Information\\_Sheet/1/m6514pis.Par.0001.File.tmp/m6514pis.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/m6514pis.Par.0001.File.tmp/m6514pis.pdf)
- [22] *Methyl methacrylate* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl\\_methacrylate](http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_methacrylate)
- [23] *Poly(methyl methacrylate)* [cit. 2010-05-21]. Dostupné z www:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl\\_methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))
- [24] KRATOCHVÍL M.: *Technologie přípravy aprotických gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA*, diplomová práce, FEKT VUT v Brně, 2008, 58 s.
- [25] KREJZA, O.: *Gel polymer electrolytes for electrochromic devices*, doktorská práce, FEKT VUT v Brně, 2009, 117 s.
- [26] BÁRTA, V.: *Mechanické vlastnosti gelových polymerních elektrolytů*, bakalářská práce, FEKT VUT v Brně, 2009, 36 s.
- [27] LINDEN, D. – REDDY, T. B.: *Handbook of batteries (3rd Edition)*. McGraw-Hill, 2002.
- [28] MACDONALD, J. R.: *Impedance spectroscopy*. Annals of Biomedical Engineering, Vol. 20, 1992, s. 289-305.

## 6 Seznam použitých zkratek a symbolů

Symbol	Jednotka	Význam
$c$	$\text{mol.m}^{-3}$	koncentrace látkového množství
$G$	S	konduktance (vodivost)
$K_c$	$\text{m}^{-1}$	konstanta članku
$l$	m	délka
$n$	mol	látkové množství
$m$	kg	hmotnost
$M$	$\text{g.mol}^{-1}$	molární hmotnost
$R$	$\Omega$	odpor
$S$	$\text{m}^2$	průřez
$\gamma$	$\text{S.m}^{-1}$	měrná elektrická vodivost (konduktivita)
$\Lambda$	$\text{S.m}^2\text{mol}^{-1}$	molární měrná vodivost

Zkratka	Význam
AIBN	Azobisisobutyronitril
BEE	Benzoinethylether
EDMA	Ethylenglykoldimethakrylát
$\text{LiClO}_4$	Chloristan lithný
MMA	Methylmethakrylát
$\text{NaClO}_4$	Chloristan sodný
PC	Propylenkarbonát
PAN	Polyakrylonitril
PEO	Polyethylenoxid
PMMA	Polymethylmethakrylát
PVdF	Polyvinylidenfluorid
PVC	Polyvinylchlorid
TMSPMA	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát
UETE	Ústav elektrotechnologie FEKT VUT